







Patent number: WO2004094389
Publication date: 2004-11-04
Inventor: SHITAGAKI TOMOKO (JP); TOKUDA ATSUSHI (JP); ABE HIROKO (JP); NOMURA RYOJI (JP); SEO SATOSHI (JP)
Applicant: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP); SHITAGAKI TOMOKO (JP); TOKUDA ATSUSHI (JP); ABE HIROKO (JP); NOMURA RYOJI (JP); SEO SATOSHI (JP)
Classification:
 - international: **C07D401/10; H01L51/30; C07D401/00; H01L51/05;** (IPC1-7): C07D241/40; C07D403/10; C07D413/10; C07D417/10; C09K11/06; H01L29/786; H01L29/80; H01L51/00; H05B33/14; H05B33/22
 - european: C07D241/42; C07D401/10; C07D401/14R; C07D403/14R; H01L51/30H4; H01L51/30H6; H01L51/30H8
Application number: WO2004JP05022 20040407
Priority number(s): JP20030115102 20030418; JP20030302998 20030827

Also published as:

 EP1616864 (A1)
 US2005186446 (A1)

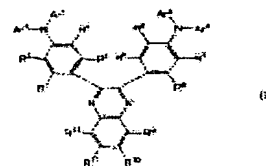
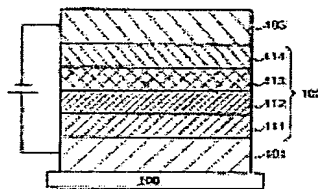
Cited documents:

 JP2000309566
 JP1057261
 WO0141512
 XP002259692

Report a data error here

Abstract of WO2004094389

Organic compound materials having bipolarity, that is, quinoxaline derivatives represented by the general formula (1): wherein R<1> to R<12> are each independently hydrogen, halogeno, lower alkyl, alkoxy, acyl, nitro, cyano, amino, dialkylamino, diarylamino, vinyl, aryl, or a heterocyclic residue; R<9> and R<10>, R<10> and R<11>, or R<11> and R<12> are each independently an aromatic ring or are bonded to each other to form an aromatic ring; Ar<1> to Ar<4> are each independently aryl or a heterocyclic residue; and Ar<1>, Ar<2>, Ar<3>, and Ar<4> are each independent, or Ar<1> and Ar<2>, or Ar<3> and Ar<4> are bonded to each other either directly or through oxygen (O), sulfur (S) or carbonyl.



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/094389 A1(51) 国際特許分類: C07D 241/40, 403/10,
413/10, 417/10, C09K 11/06, H01L 29/786, 51/00, 29/80,
H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005022

(22) 国際出願日: 2004年4月7日 (07.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-115102 2003年4月18日 (18.04.2003) JP
特願2003-302998 2003年8月27日 (27.08.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
半導体エネルギー研究所 (SEMICONDUCTOR EN-
ERGY LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036
神奈川県厚木市長谷398番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

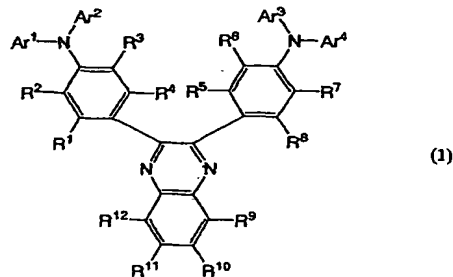
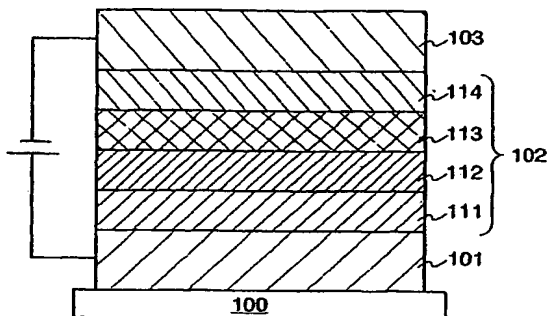
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下垣 智子 (SHITA-
GAKI, Tomoko) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市
長谷398番地株式会社半導体エネルギー研究所内
Kanagawa (JP). 徳田 篤史 (TOKUDA, Atsushi) [JP/JP];
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398番地株式会社半導
体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 安部 寛子 (ABE,
Hiroko) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398番
地株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).野村 亮二 (NOMURA, Ryoji) [JP/JP]; 〒2430036 神奈
川県厚木市長谷398番地株式会社半導体エネルギー研
究所内 Kanagawa (JP). 瀬尾 哲史 (SEO, Satoshi) [JP/JP];
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398番地株式会社半導
体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: QUINOXALINE DERIVATIVES, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICES, ELECTROLUMINESCENT DE-
VICES AND ELECTRONIC APPLIANCES, MADE BY USING THE DERIVATIVES

(54) 発明の名称: キノキサリン誘導体、及びそれを用いた有機半導体素子、電界発光素子及び電子機器

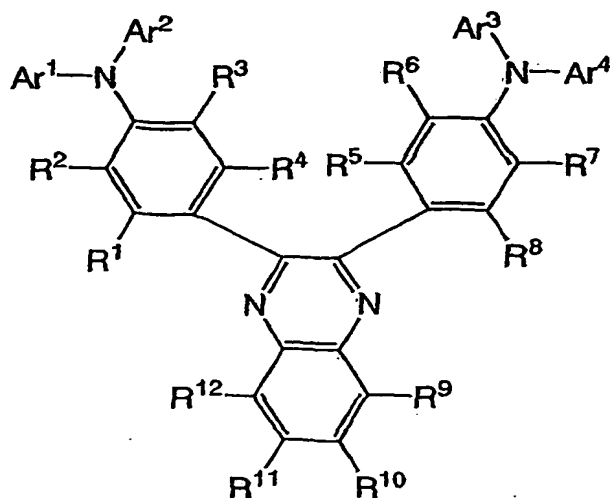
(57) Abstract: Organic compound materials having bipolarity, that is, quinoxaline derivatives represented by the general formula
(1): wherein R¹ to R¹² are each independently hydrogen, halogeno, lower alkyl, alkoxy, acyl, nitro, cyano, amino, dialkylamino,
diarylamino, vinyl, aryl, or a heterocyclic residue; R⁹ and R¹⁰, R¹⁰ and R¹¹, or R¹¹ and R¹² are each independently an aromatic ring
or are bonded to each other to form an aromatic ring; Ar¹ to Ar⁴ are each independently aryl or a heterocyclic residue; and Ar¹, Ar²,
Ar³, and Ar⁴ are each independent, or Ar¹ and Ar², or Ar³ and Ar⁴ are bonded to each other either directly or through oxygen (O),
sulfur (S) or carbonyl.

[続葉有]

(57) 要約:

パイポーラ性を有する有機化合物材料を提供することを課題とする。

一般式(1)で表されるキノキサリン誘導体を提供する。式中、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ビニル基、アリール基、複素環残基、のいずれかを表す。 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} は、それぞれ独立、またはそれぞれ互いに結合して芳香族環を形成する。 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立して、アリール基、または複素環残基のいずれかを表す。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 とはそれぞれ独立、または Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とがそれぞれ互いに直接結合、または、 Ar^1 と Ar^3 、 Ar^2 と Ar^4 とが酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基のいずれかを介して結合する。



(1)

明細書

キノキサリン誘導体、及びそれを用いた有機半導体素子、電界発光素子及び電子機器

技術分野

- 5 本発明は、有機化合物材料であるキノキサリン誘導体、および前記キノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子に関する。また、前記キノキサリン誘導体を用いた電界発光素子に関する。

背景技術

- 10 有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化させることにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

- 15 例えば、有機化合物材料を機能性有機材料として用いたエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や電界発光素子、有機トランジスタが挙げられる。これらは有機化合物材料の電気物性（キャリア輸送性）および光物性（光吸収あるいは発光）を活かしたデバイスであり、中でも特に、電界発光素子はめざましい発展を見せている。

- 20 電界発光素子の最も基本的なデバイス構造としては、ホール輸送性の有機化合物からなるホール輸送層と、電子輸送性の有機化合物からなる電子輸送性発光層を積層させた合計約100nm程度の薄膜を、電極で挟んだ構造が知られている（例えば、非特許文献1参照）。この素子に電圧を印加すると、

発光性を併せ持つ電子輸送性の有機化合物からの発光を得ることができる。

なお、このような構造は一般に、シングルヘテロ（SH）構造と呼ばれている。

また、非特許文献1における電界発光素子は、いわばホールの輸送はホール輸送層が行い、電子の輸送および発光は電子輸送層が行うという、機能分離が行われていると言える。

その後、積層した層の界面において生じる相互作用（例えば、エキサイプレックスの形成等）に起因した発光スペクトル変化や発光効率低下の一層の改善を目指して、この機能分離の概念はさらに、ホール輸送層と電子輸送層の間に発光層を挟むというダブルヘテロ（DH）構造の構想へと発展した（例えば、非特許文献2参照。）。

非特許文献2に記載されているような電界発光素子において、界面で生じる相互作用をさらに抑制するには、電子輸送性およびホール輸送性の両者を有するバイポーラ性の材料を用いて発光層を形成することが好ましい。

しかしながら、有機化合物材料の多くはホール輸送性または電子輸送性に偏ったモノポーラ性の材料である。例えば下記特許文献1に示されている材料も電子注入層として応用されているのみである。

従って、バイポーラ性を有する有機化合物材料を新たに開発することが求められる。

特許文献1：特開2003-40873号公報

非特許文献1：C. W. タン、外1名、アプライド フィジクス レターズ、Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987)

非特許文献 2 : チハヤ アダチ、外 3 名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、V o 1 . 2 7、N o . 2、L 2 6 9 - L 2 7 1 (1 9 8 8)

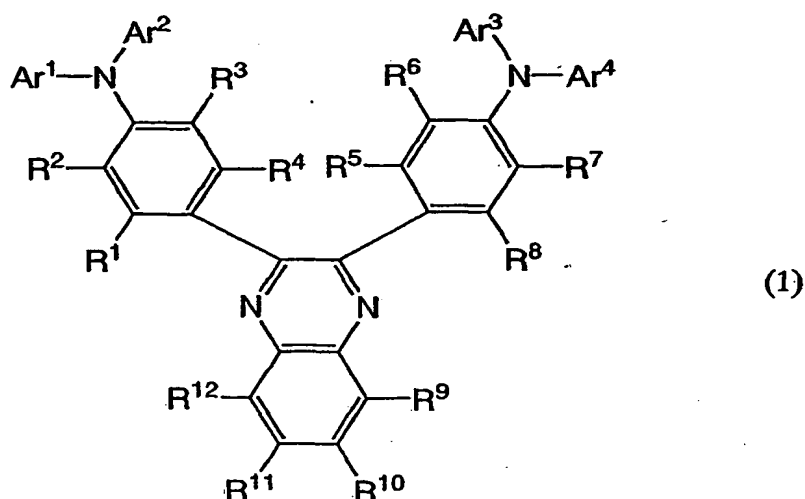
発明の開示

5 (発明が解決しようとする課題)

本発明では、パイポーラ性を有し、また発光性も有する有機化合物材料を提供することを課題とする。また、前記有機化合物材料を用いた有機半導体素子、特に前記有機化合物材料を用いることにより絶縁破壊などの素子不良が低減し、または発光性が向上する電界発光素子を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

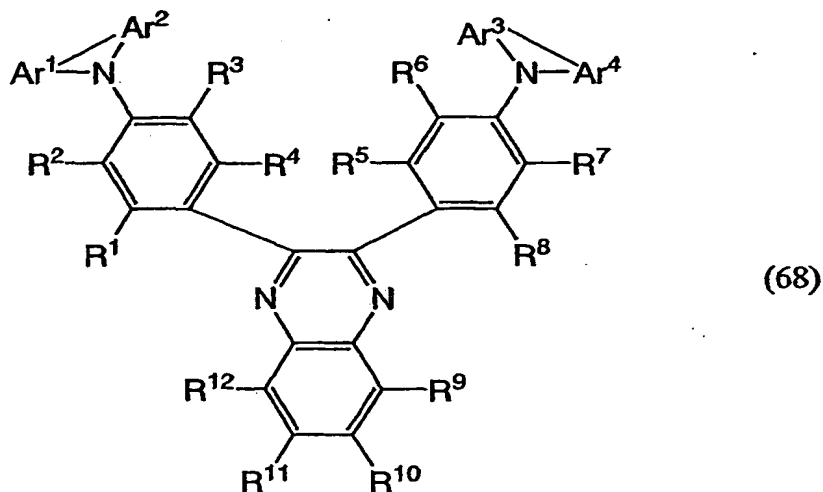
本発明は、一般式 (1) で表されるキノキサリン誘導体を提供するものである。



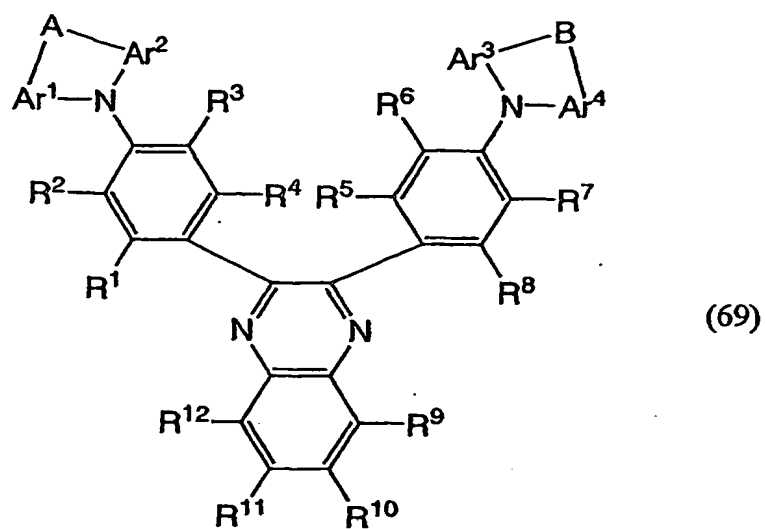
15 式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、ま

たはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、

- 5 R^{11} と R^{12} はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。
- また、下記一般式(68)に示すように、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ互いに直接結合していてもよく、或いは、下記一般式(69)に示す
- 10 ように、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基のいずれかを介して結合していてもよい。



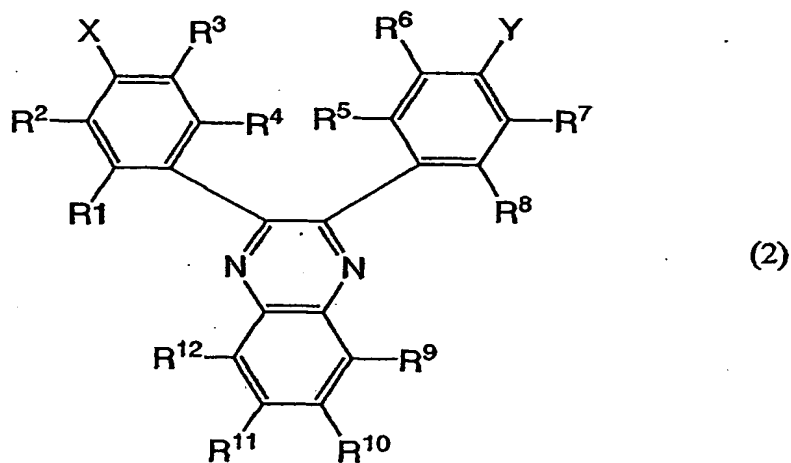
式(68)中、A、Bは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。また R^1 から R^{12} は式(1)に示したものと同一である。



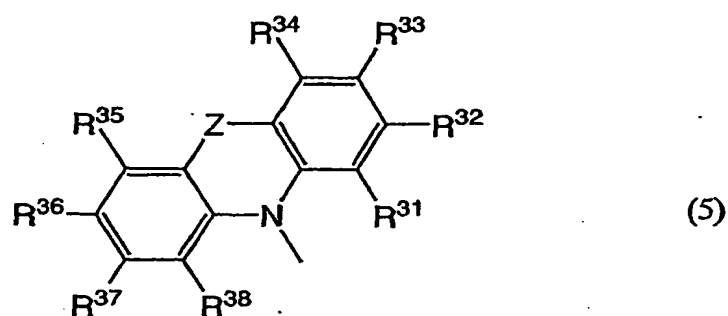
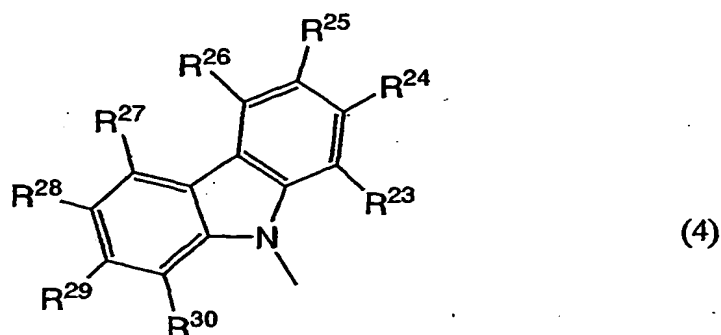
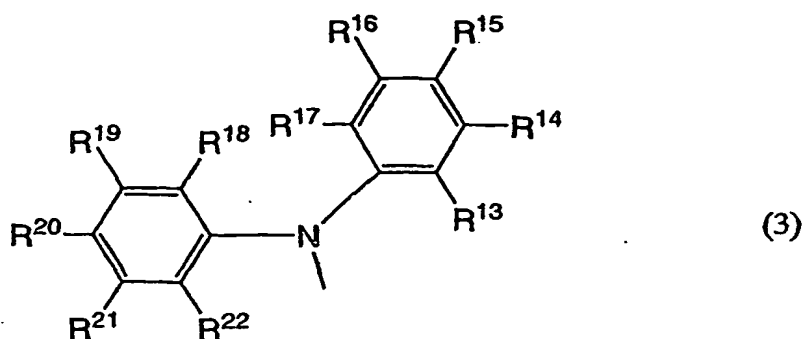
式(69)中、A、Bは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。また R^1 から R^{12} は式(1)に示したものと同一である。

本発明は、一般式(2)で表されるキノキサリン誘導体を提供するもので

5 ある。



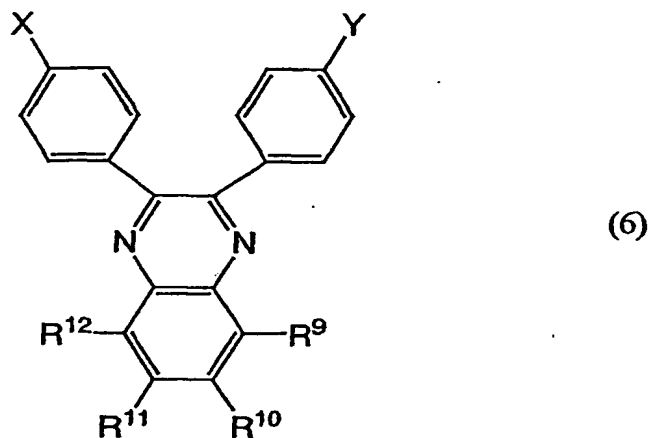
式(2)中、X、Yは、それぞれ式(3)～(5)の



のいずれか一で表される。式中、 $R^1 \sim R^{38}$ はそれぞれ同一でも異なっ
5 いてもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、また
はアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、また
はアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、また
は置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、
または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、 R^9 と
10 R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成

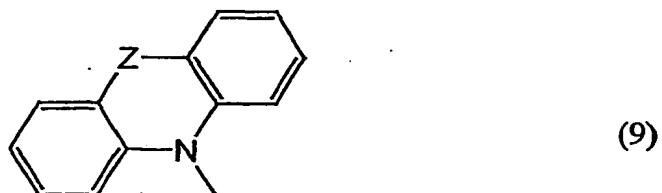
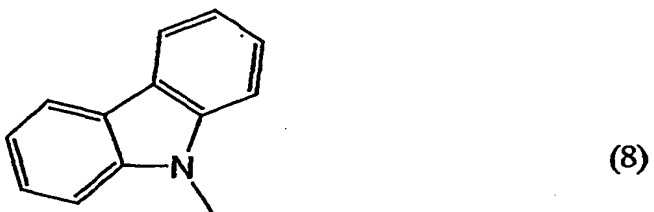
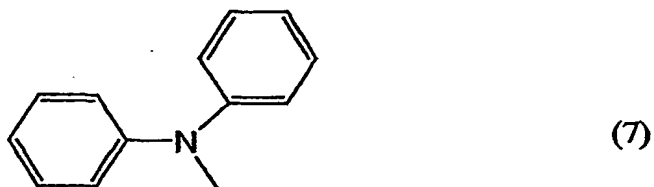
してもよい。さらに、Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。

本発明は、一般式(6)で表されるキノキサリン誘導体を提供するものである。



5

式(6)中、X、Yは、それぞれ式(7)～(9)



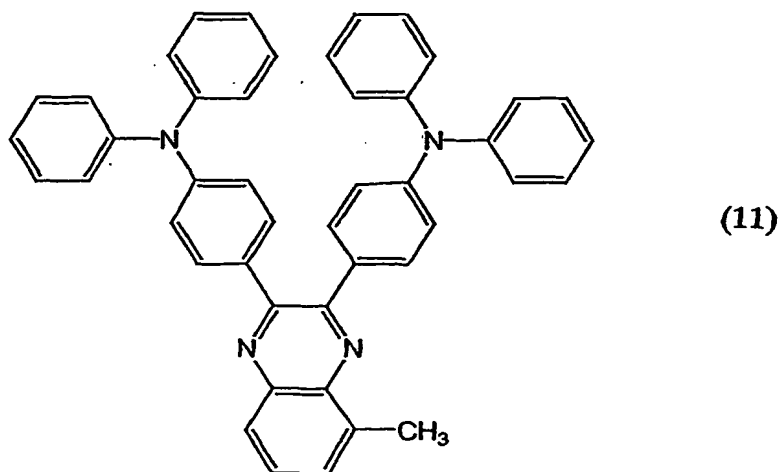
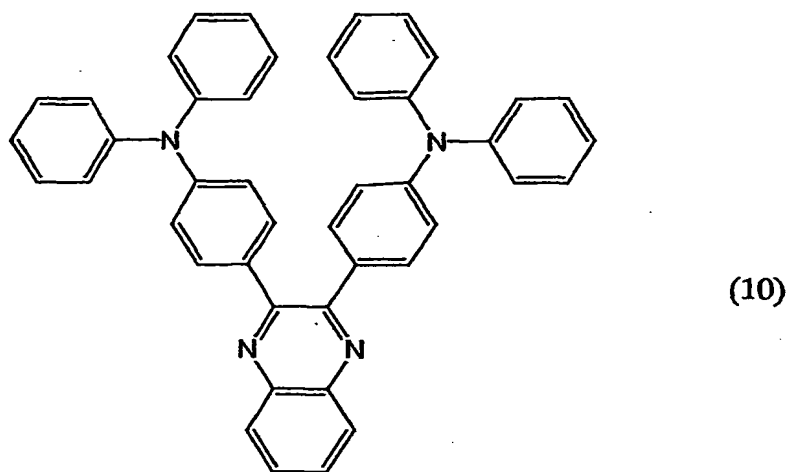
10 のいずれか一で表される。式中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なっていてよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、また

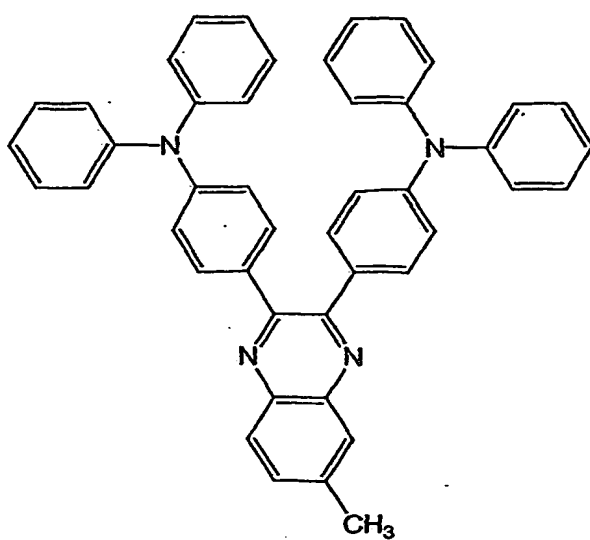
はアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、 R^9 と
5 R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。

なお、上述した一般式(1)、(2)、(6)において、低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル
10 基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基などがあり、炭素数が1~6のものが好ましい。また、トリフルオロメチル基のようなハロゲン化アルキル基や、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基であってもよい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブト
15 キシ基、ヘキソキシ基などがあり、炭素数が1~6のものが好ましい。アシル基としては、アセチル基などが可能である。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などがあり、アルキル鎖の炭素数が1~4のものが好ましい。ジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ビス(α -ナフチル)アミノ基などがあり、ビス(*m*-トリル)アミノ基の
20 ような置換アリールアミノ基であってもよい。ビニル基としては、ジフェニルビニル基のような置換基を有するビニル基であってもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの無置換アリール基の他、*o*-トリル

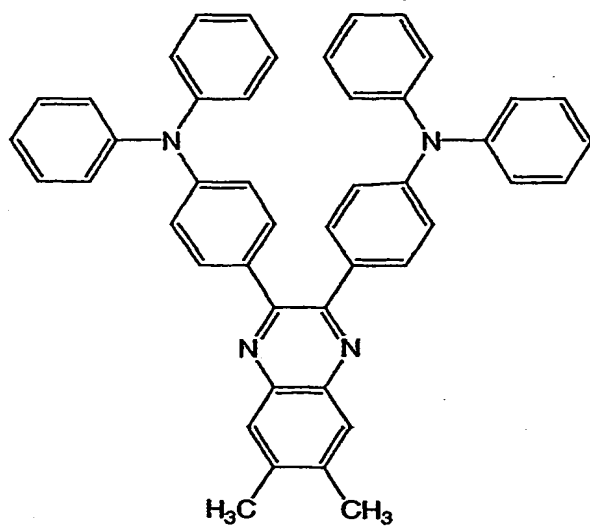
基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フルオロフェニル基などの置換アリール基であってもよい。複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基などがあり、これらはメチル基などの置換基をさらに有していてもよい。

- 5 以下に、本発明のキノキサリン誘導体の具体的な構造式を列挙する。ただし、本発明は、必ずしもこれらに限定されるものではない。

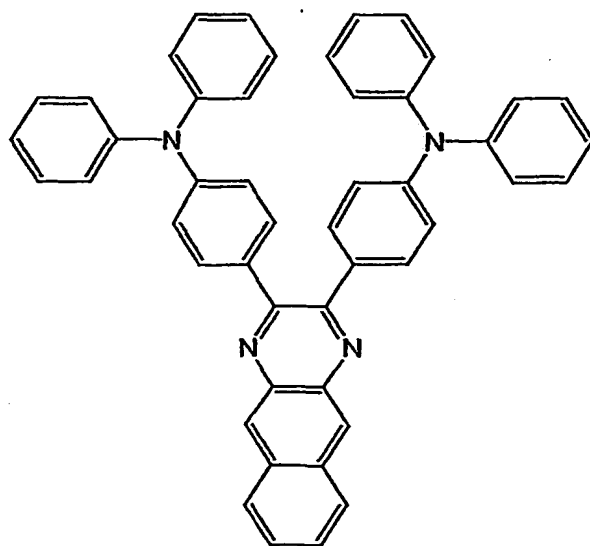




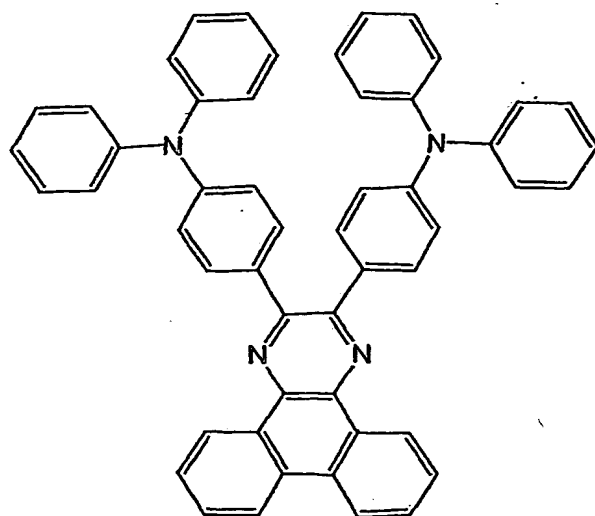
(12)



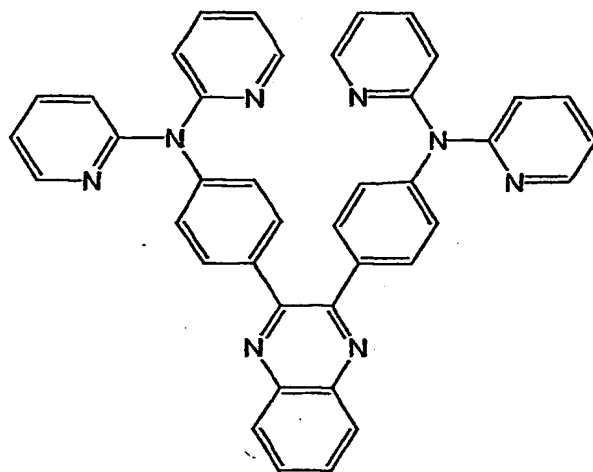
(13)



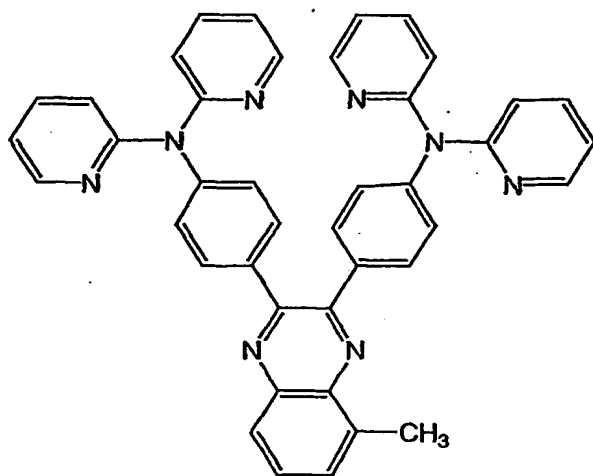
(14)



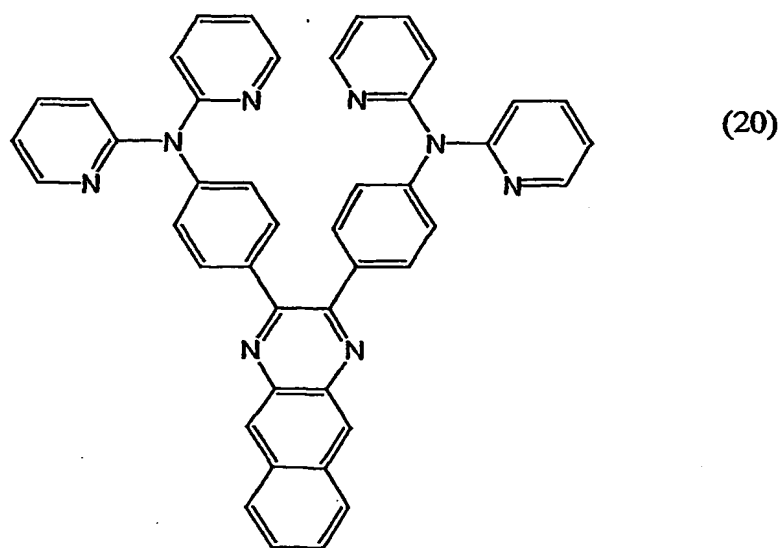
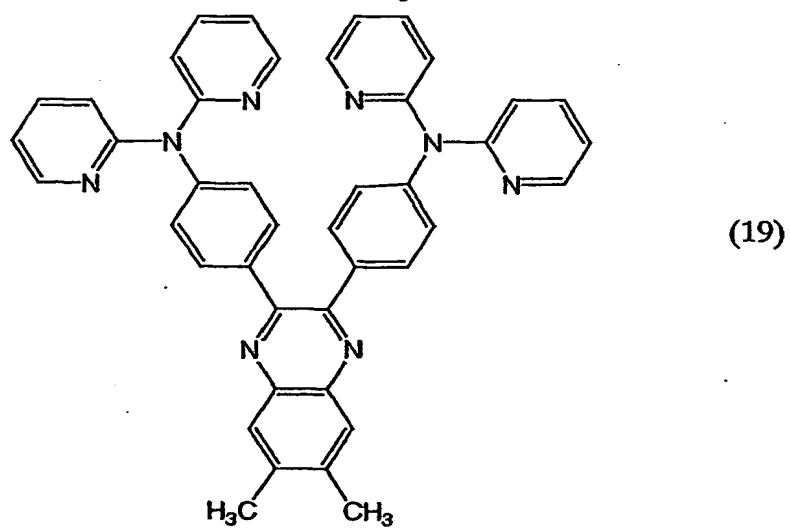
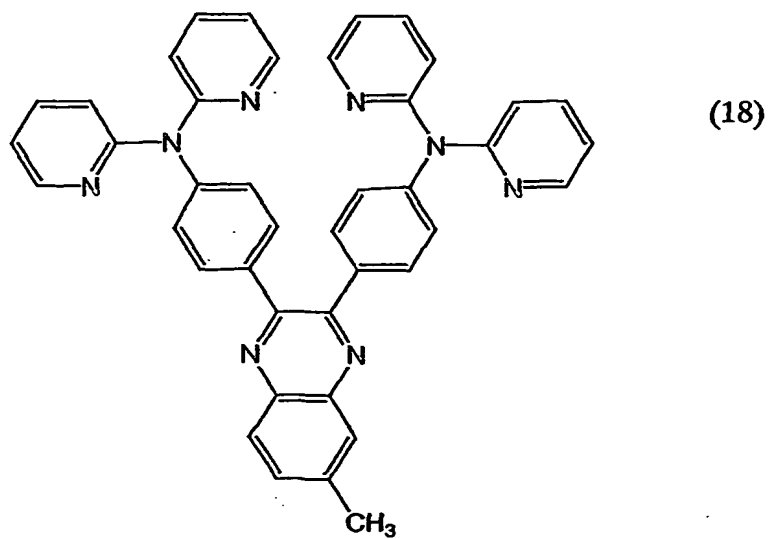
(15)

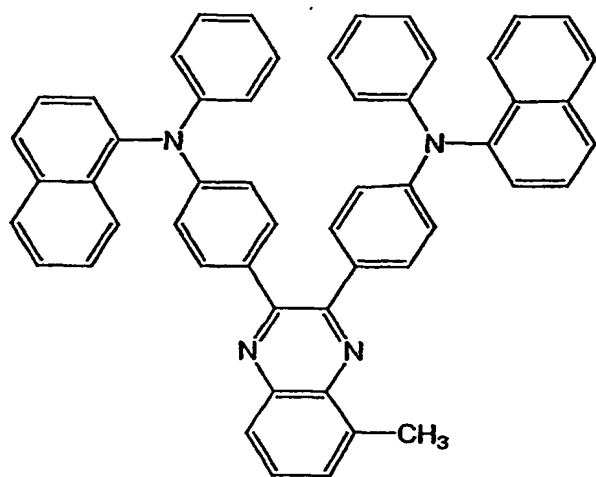
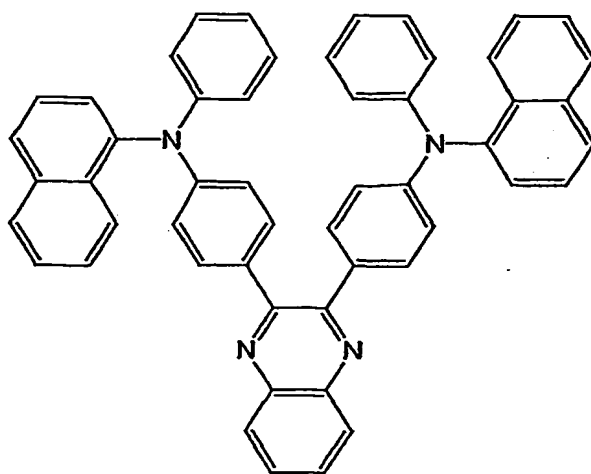
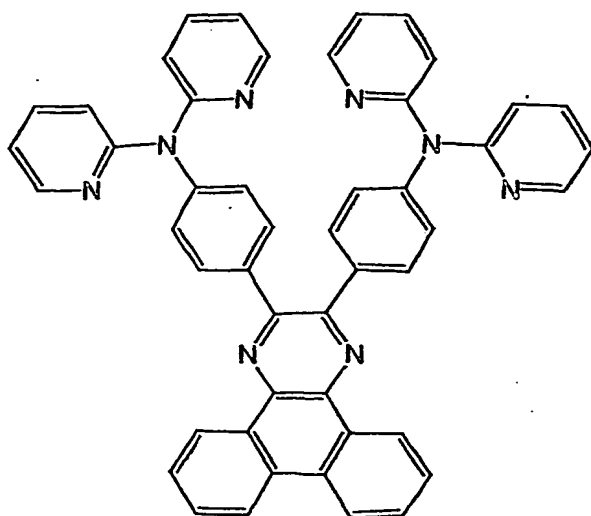


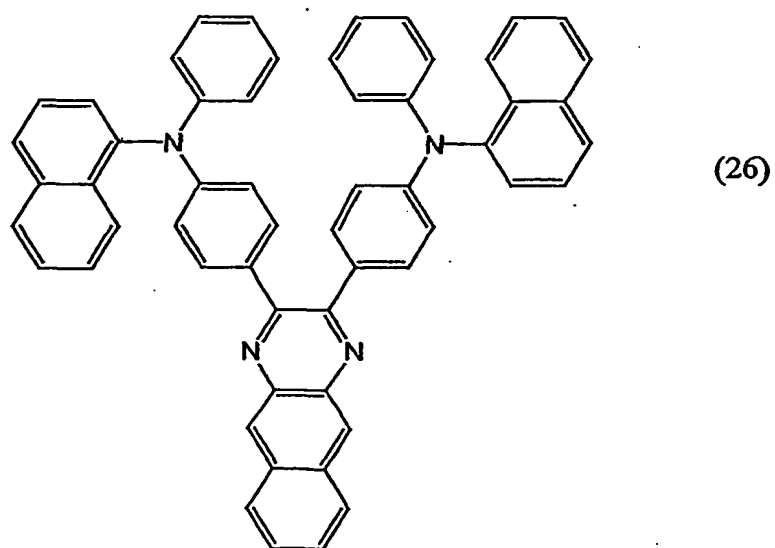
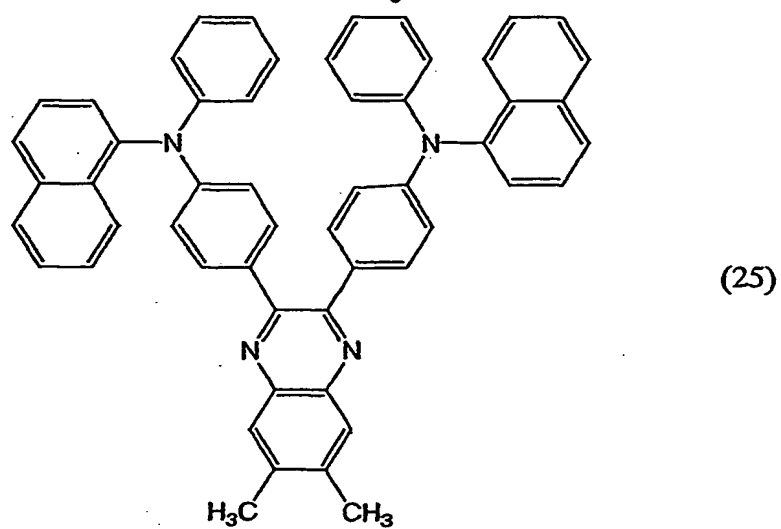
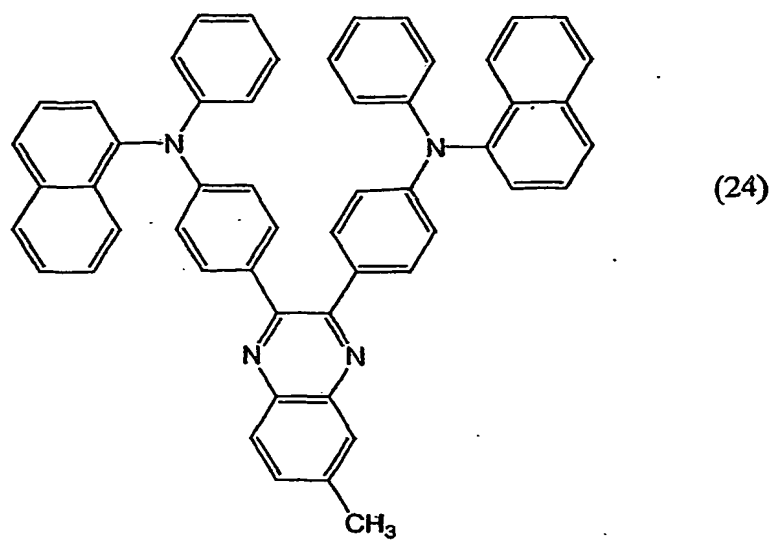
(16)

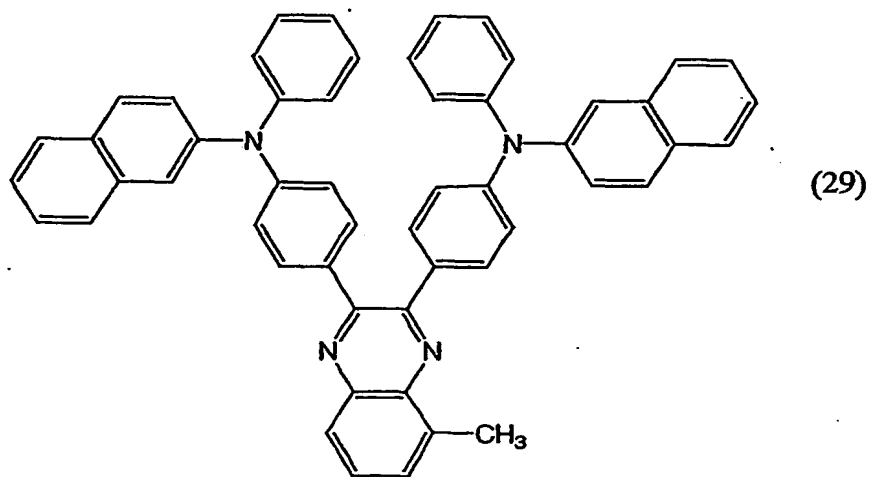
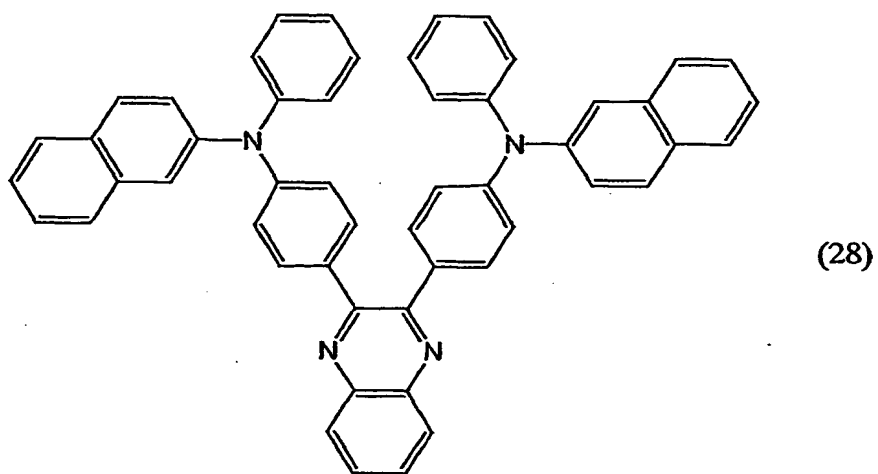
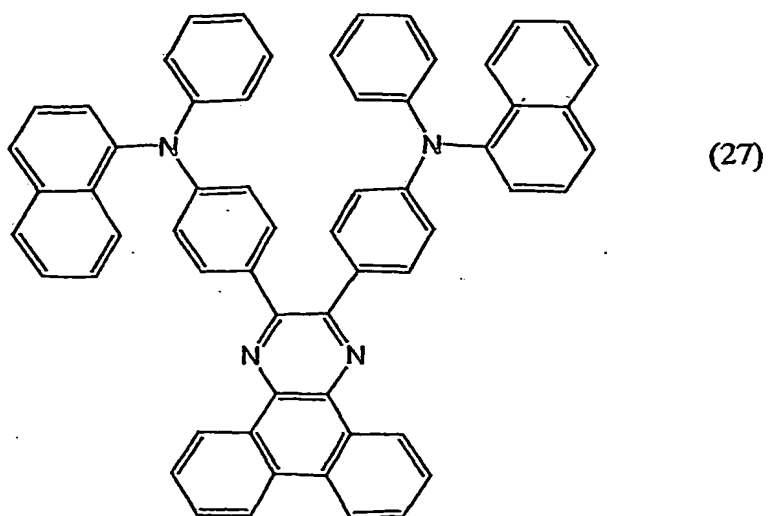


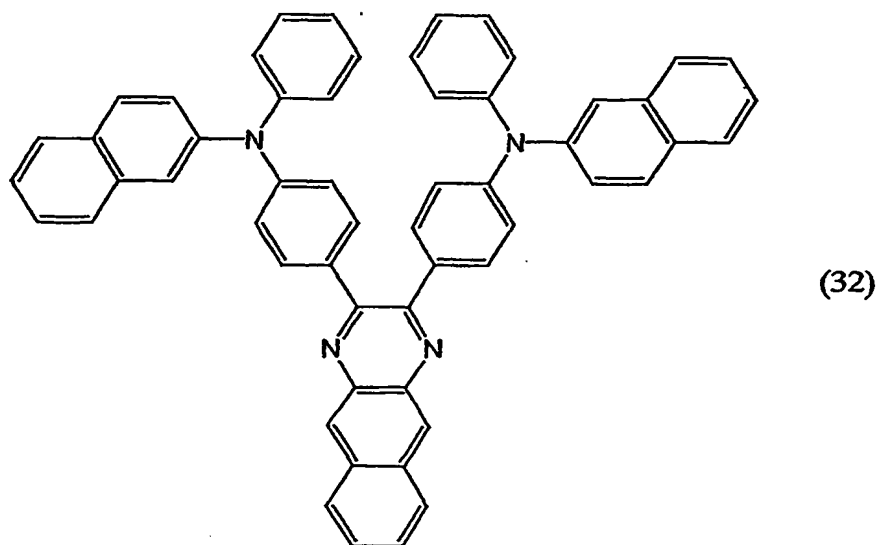
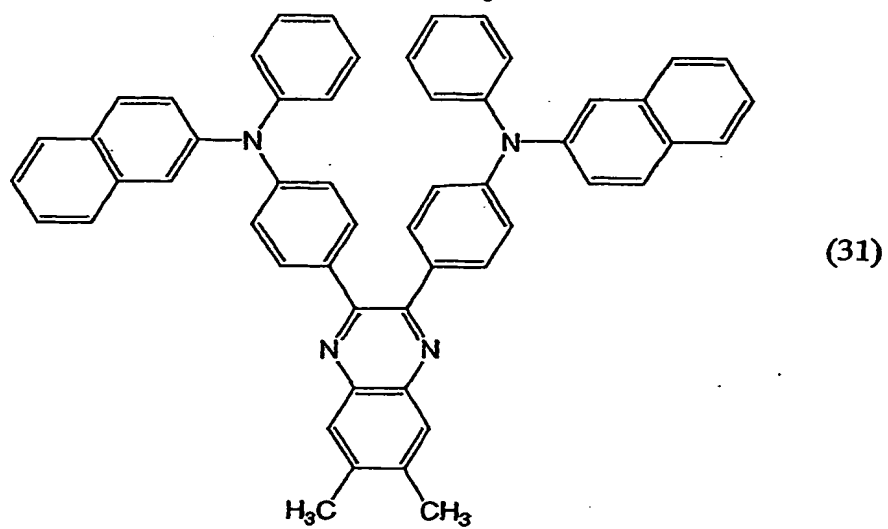
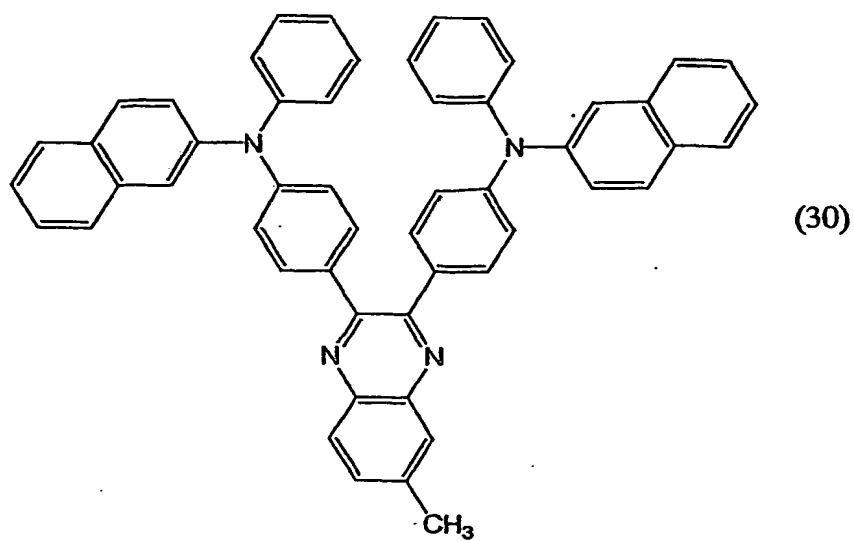
(17)

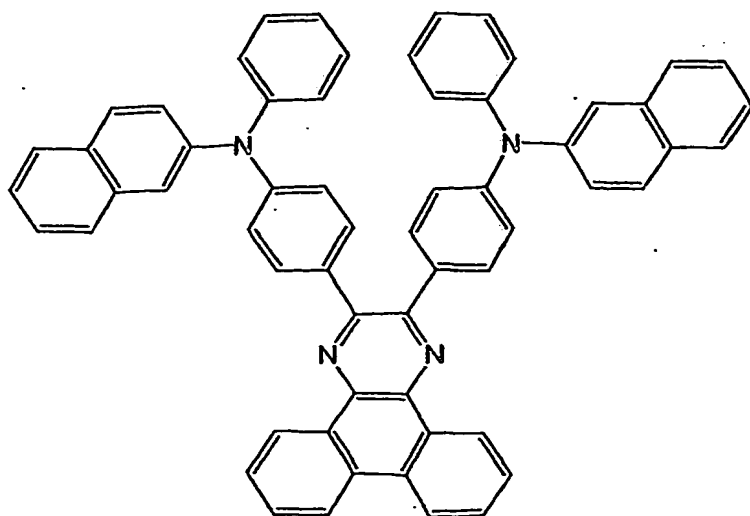




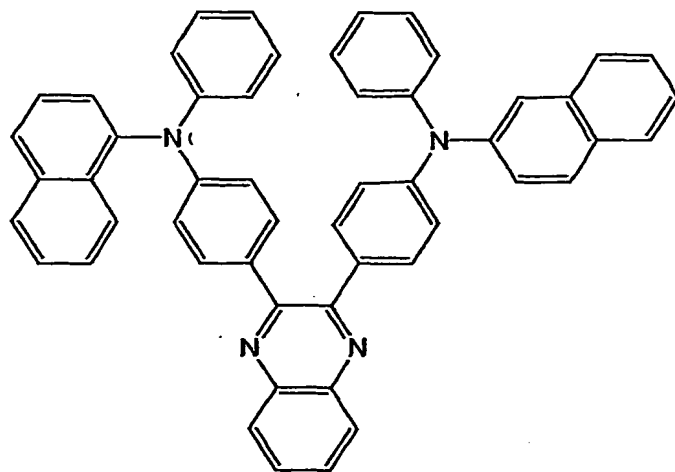




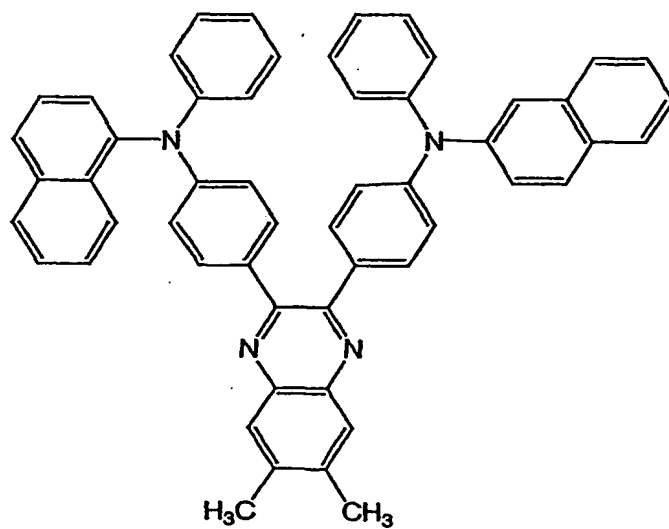




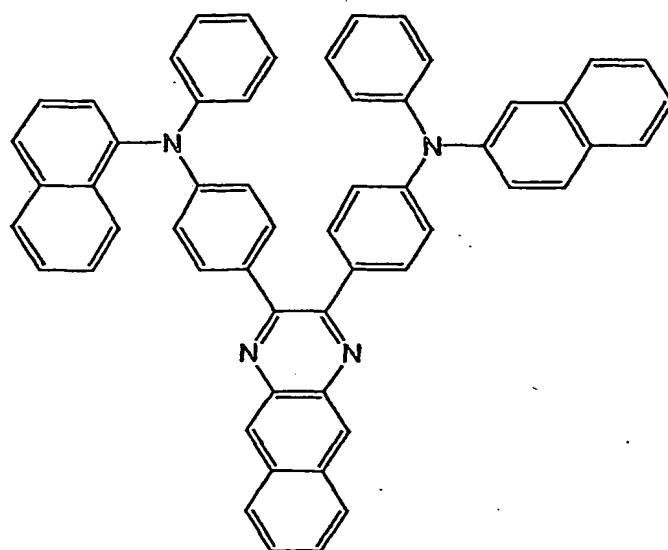
(33)



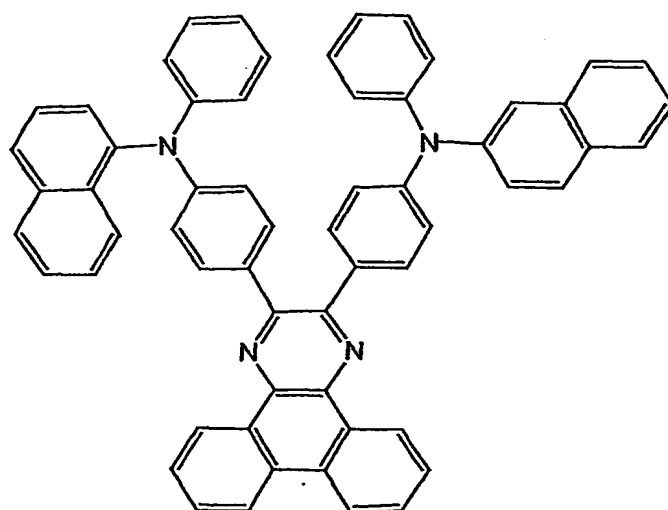
(34)



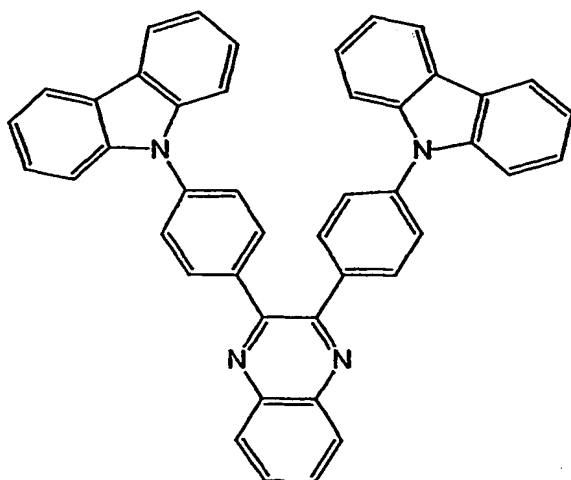
(35)



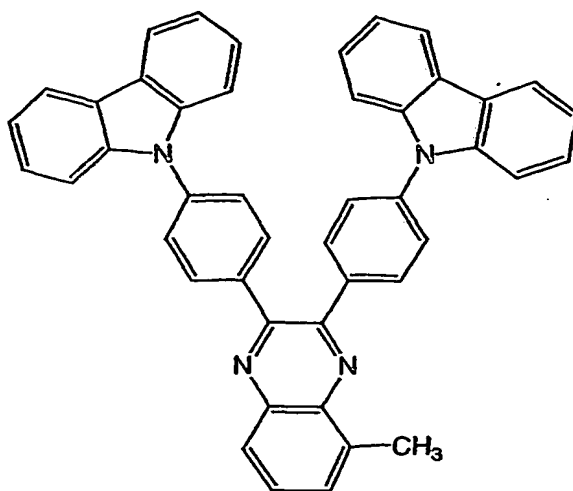
(36)



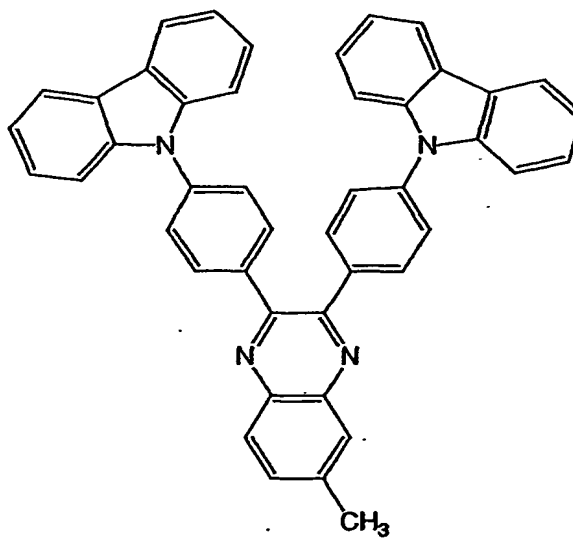
(37)



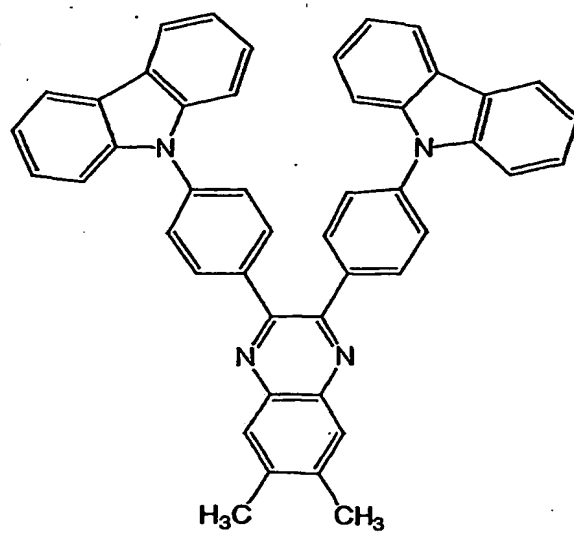
(38)



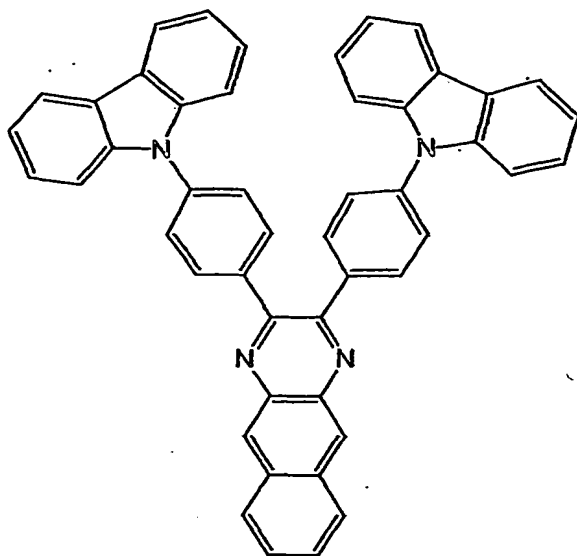
(39)



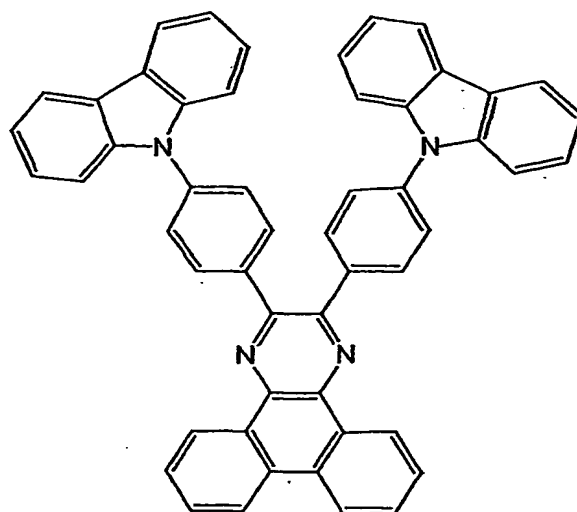
(40)



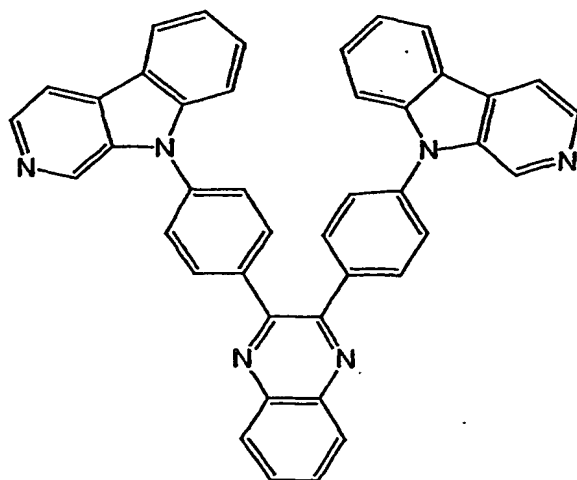
(41)



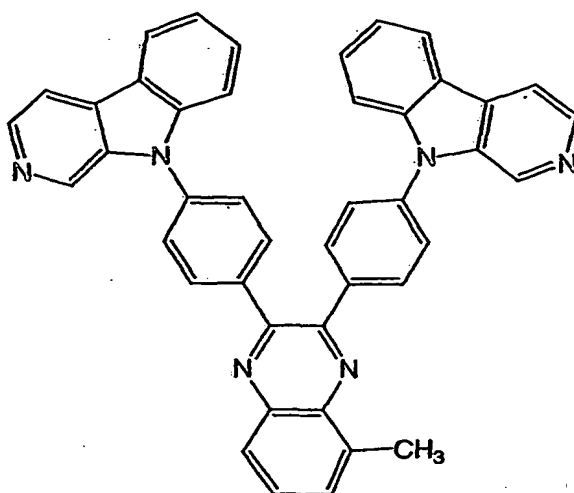
(42)



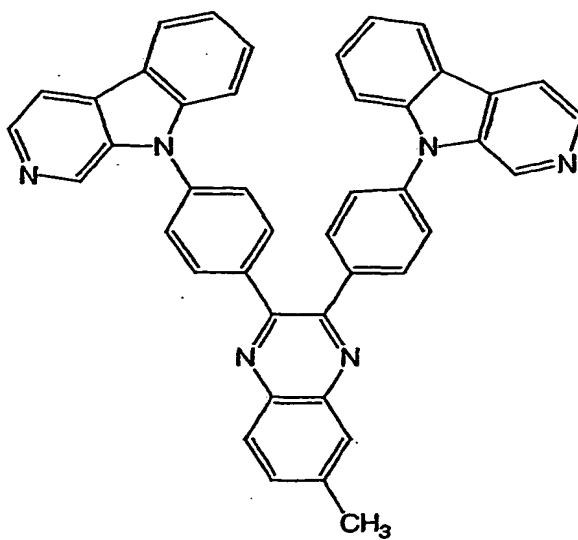
(43)



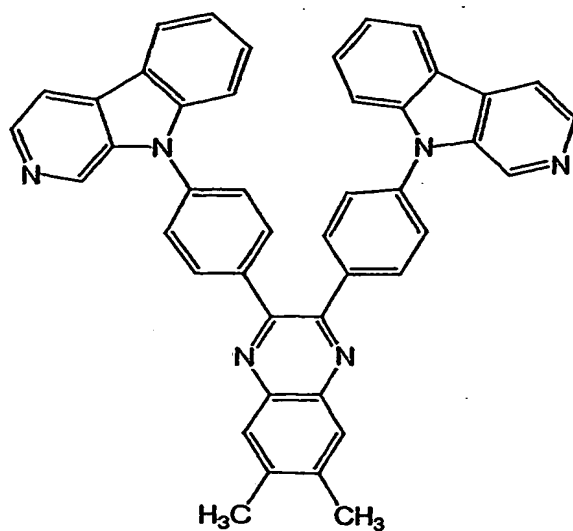
(44)



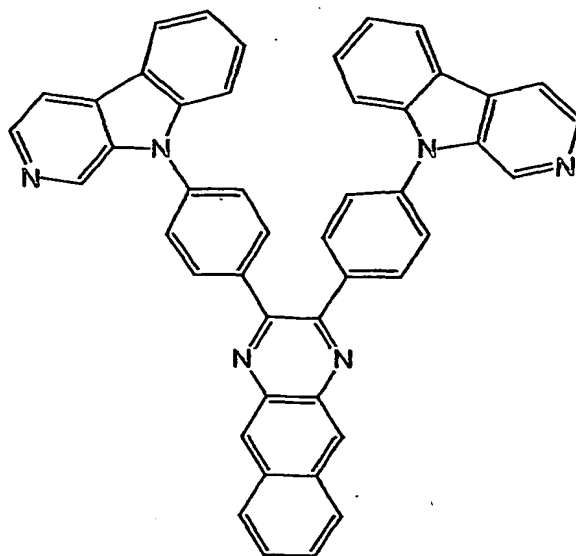
(45)



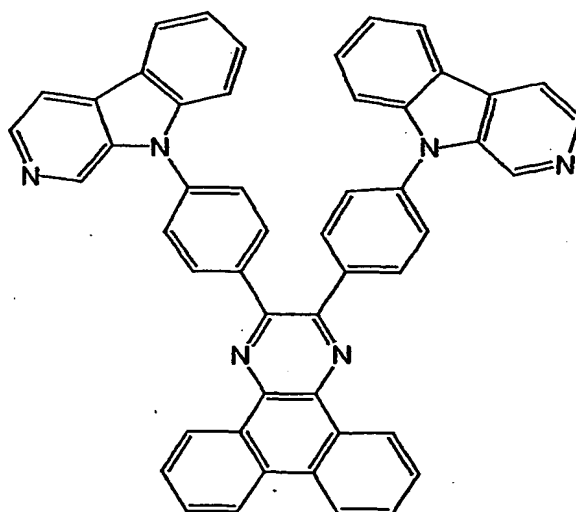
(46)



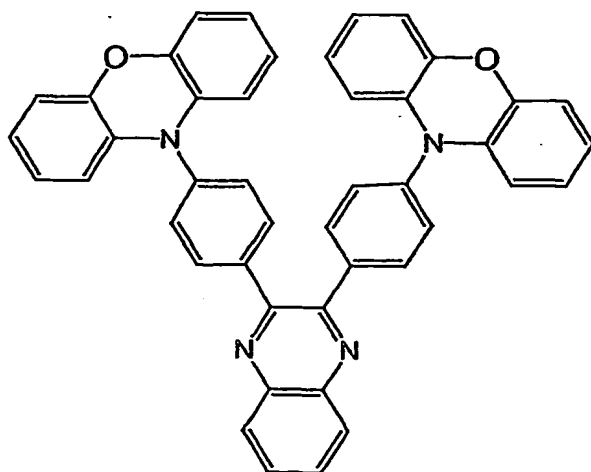
(47)



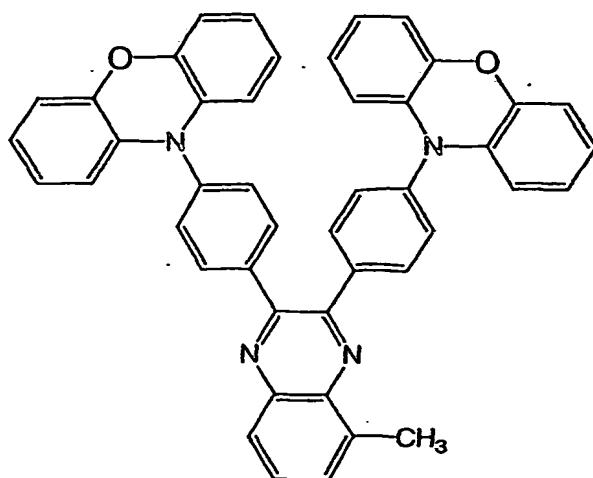
(48)



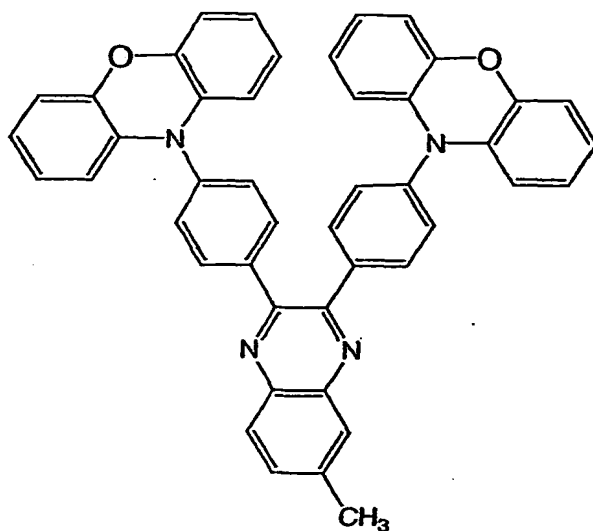
(49)



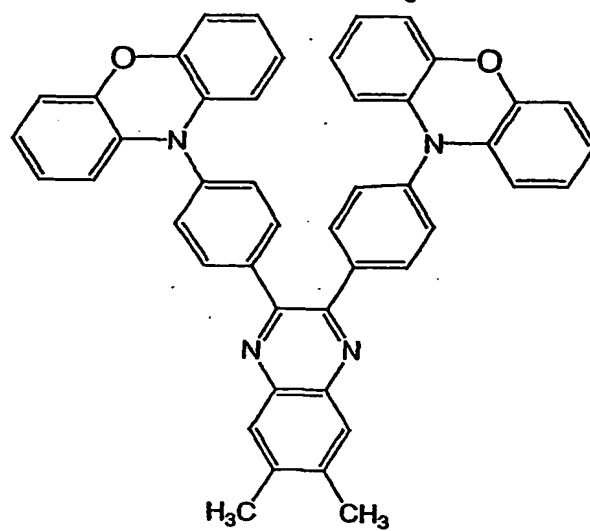
(50)



(51)

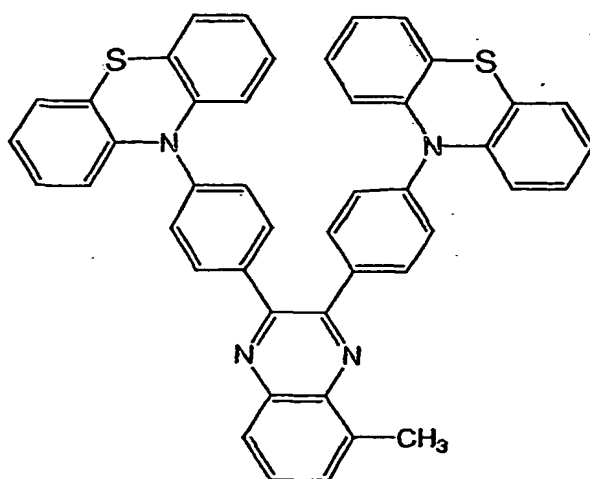


(52)

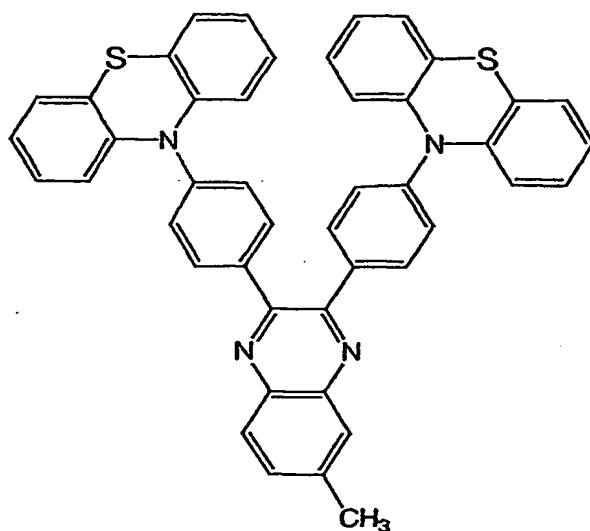


(53)

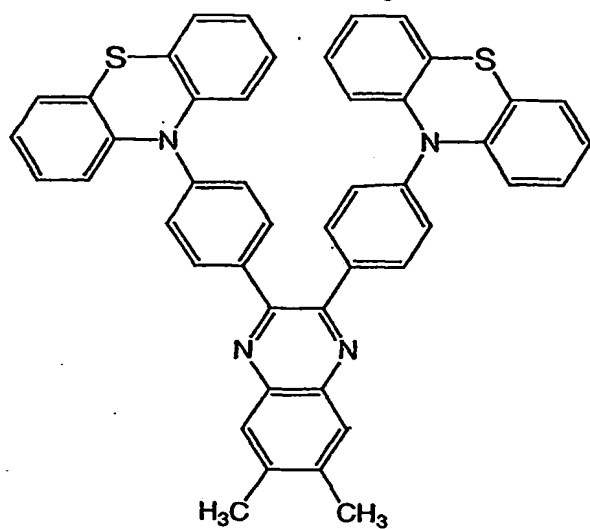




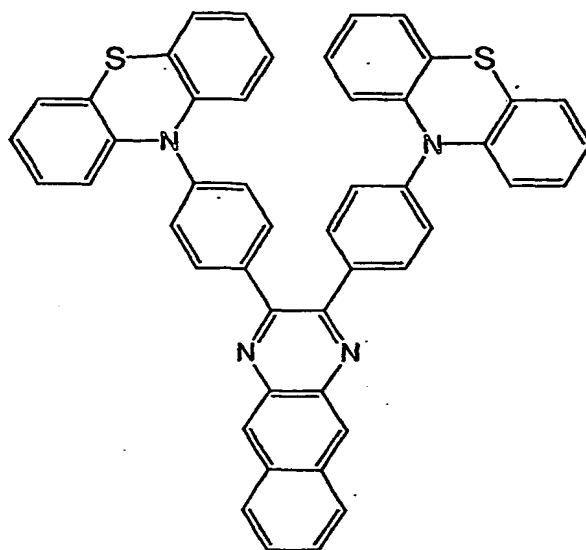
(57)



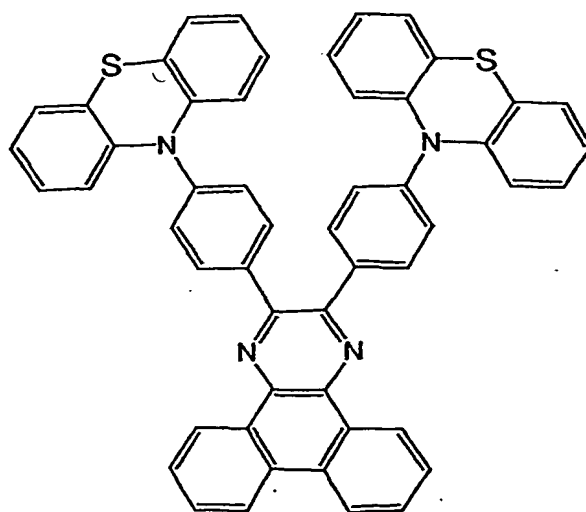
(58)



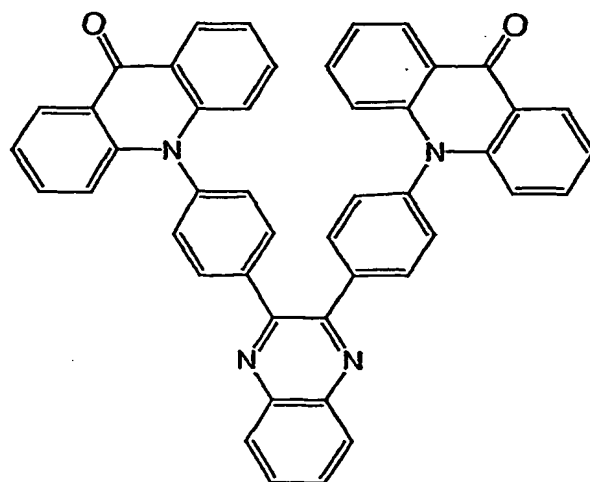
(59)



(60)

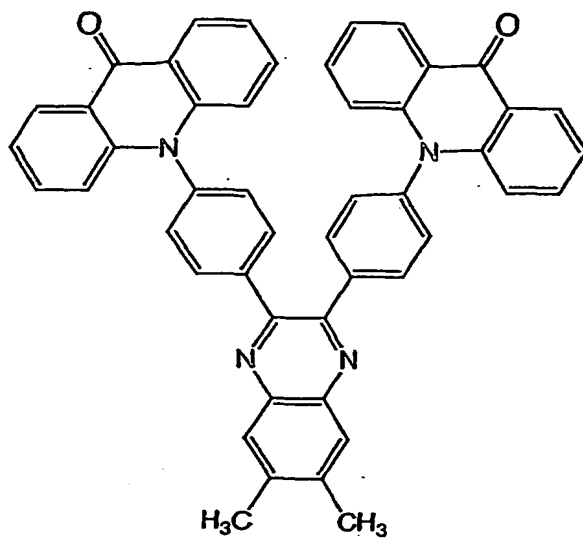


(61)

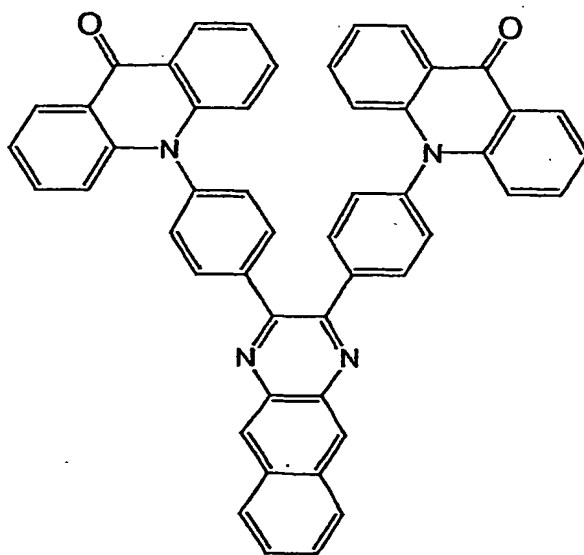


(62)

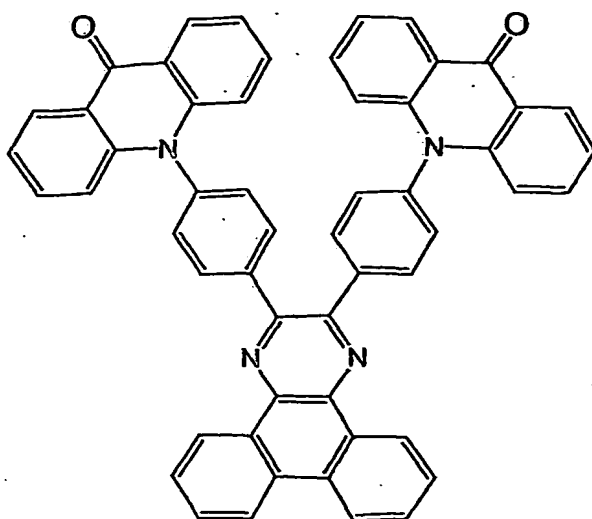




(65)



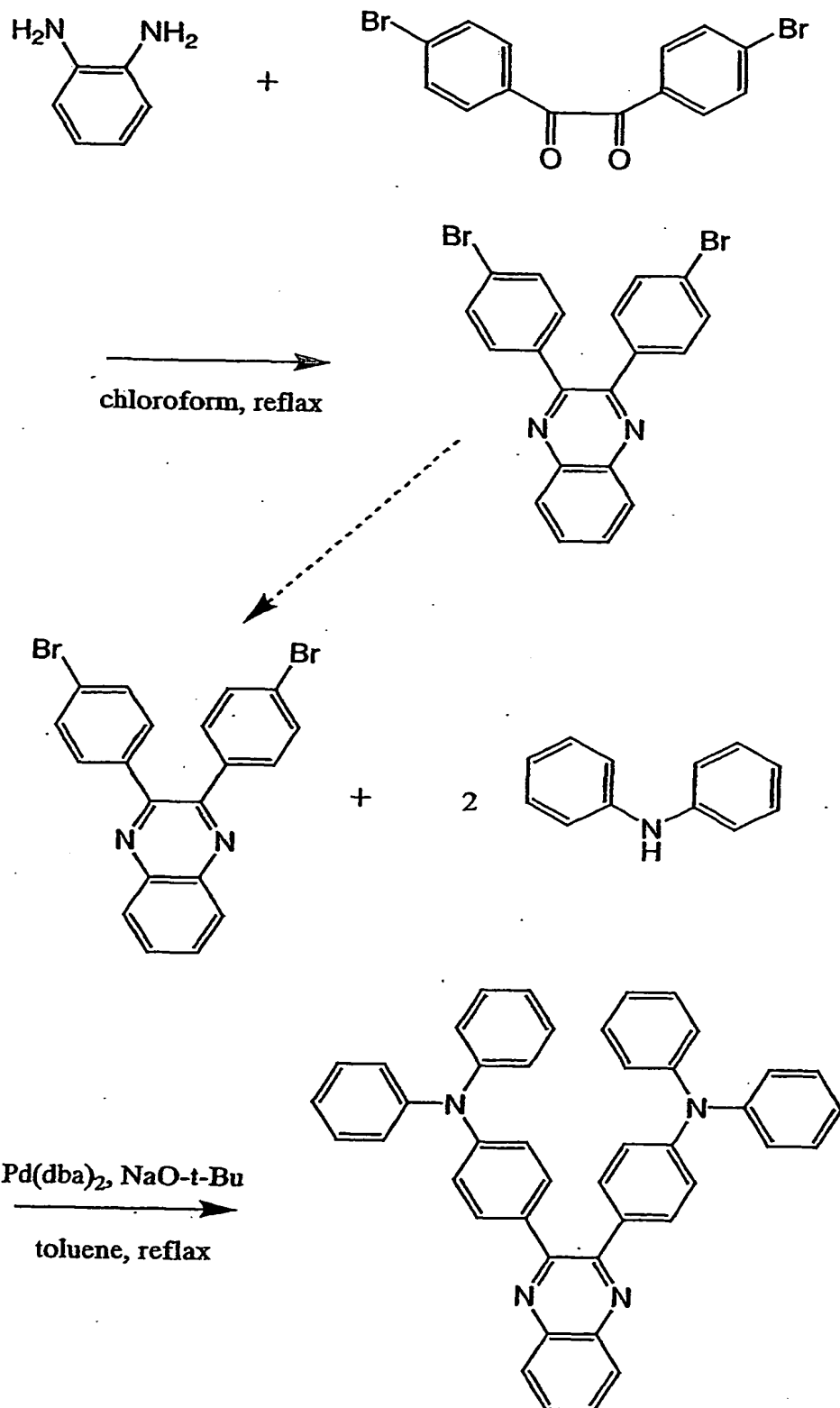
(66)



(67)

上述した本発明のキノキサリン誘導体は、パイポーラ性を有し、また発光性を有するものである。また、蒸着法による成膜時に微結晶成分を含有しにくく良好な成膜性を有する。

- 5 ここで、上記構造式（10）で示した化合物を例に、本発明のキノキサリン誘導体の合成方法を例示する。上記構造式（10）で示す本発明のキノキサリン誘導体は、例えば、以下に示す合成スキームで得られる。



また、他の化合物についても、上記と同様に、ジフェニルキノキサリンの

ジプロモ体を原料とする手法で得られる。ただし、本発明のキノキサリン誘導体を合成する手法は、必ずしもこれに限定されるものではない。

本発明の別の構成は、一般式（１）、（２）又は（６）で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子である。

- 5 有機半導体素子としては、例えば、電界発光素子、有機トランジスタ、有機太陽電池等があげられる。

また、本発明の別の構成は、一对の電極間に、一般式（１）、（２）又は（６）で表されるキノキサリン誘導体を有することを特徴とする電界発光素子である。

- 10 本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また発光性を有するため、特にドーパント（ゲスト材料）を含有することなく、電界発光素子の発光層として用いることができる。また、バイポーラ性であるため、発光部が積層した膜の界面に偏りにくく、エキサイプレックス等の相互作用に起因した発光スペクトルの変化や発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する
- 15 電界発光素子を作製できる。

また、本発明のキノキサリン誘導体は、発光性を有するため、ゲスト材料（発光体）として電界発光素子の発光層に用いることができる。

- また、本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また成膜時に微結晶成分を含有しにくく良好な成膜性を有するため、ホスト材料として
- 20 電界発光素子の発光層に用いることができる。なお、ホスト材料として用いた場合、ゲスト材料に起因した発光色、若しくは本発明のキノキサリン誘導体に起因した発光色と、ゲスト材料に起因した発光色との混色の発光色を得

ることができる。

特に、本発明のキノキサリン誘導体をホスト材料として用いる場合、ゲスト材料として三重項励起状態からの発光を示す燐光体を用いることで、電流効率が高く、なおかつ駆動電圧も低い電界発光素子を得ることができる。し

- 5 たがって、本発明のキノキサリン誘導体と三重項励起状態からの発光を示す燐光体とを含む発光層を有する電界発光素子も、本発明に含むものとする。
- この時、前記燐光体の発光スペクトルのピークが560nm以上700nm以下であることが好ましい。

(発明の効果)

- 10 本発明により、バイポーラ性を有し、また発光性を有するキノキサリン誘導体を得られる。また、本発明のキノキサリン誘導体を用いることにより、積層した膜の界面に発光部が偏りにくく、エキサイプレックス等の相互作用に起因した発光スペクトルの変化や発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する電界発光素子を作製することができる。さらに、本発明のキノキサリ
- 15 ン誘導体を用いることにより、電界集中による絶縁破壊などの素子不良の少ない良好な電界発光素子を作製することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の電界発光素子の一態様について説明する図である。

図2は、本発明の電界発光素子の一態様について説明する図である。

- 20 図3は、TPAQnの¹H-NMRチャートである。

図4は、TPAQnの吸収・発光スペクトルを示す図である。

図5は、CzQnの吸収・発光スペクトルを示す図である。

図 6 は、本発明の電界発光素子の輝度－電流密度（ $L-J$ ）特性を示す図である。

図 7 は、本発明の電界発光素子の輝度－電圧（ $L-V$ ）特性を示す図である。

5 図 8 は、本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 9 は、本発明の電界発光素子の輝度－電流密度（ $L-J$ ）特性を示す図である。

図 10 は、本発明の電界発光素子の輝度－電圧（ $L-V$ ）特性を示す図である。

10 図 11 は、本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 12 は、本発明の電界発光素子の電流効率－輝度（ $\eta-L$ ）特性を示す図である。

図 13 は、本発明の電界発光素子の輝度－電圧（ $L-V$ ）特性を示す図である。

15 図 14 は、本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 15 は、本発明の電界発光素子の電流－電圧（ $I-V$ ）特性を示す図である。

図 16 は、本発明を適用した有機半導体素子について説明する図である。

図 17 は、本発明を適用した発光装置について説明する断面図である。

20 図 18 は、本発明を適用した発光装置について説明する上面図である。

図 19 は、本発明を適用した電子機器について説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

(実施の形態 1)

本発明の一態様として、本発明のキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子である電界発光素子について図 1 を用いて説明する。

図 1 では、基板 100 上に第 1 の電極 101 が形成され、第 1 の電極 101 上に電界発光層 102 が作製され、その上に第 2 の電極 103 が形成された構造を有する。

ここで基板 100 に用いる材料としては、従来の電界発光素子に用いられているものであればよく、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

また、本実施の形態において、第 1 の電極 101 は陽極として機能し、第 2 の電極 103 は陰極として機能する。

すなわち第 1 の電極 101 は陽極材料で形成され、ここで用いることのできる陽極材料としては、仕事関数の大きい（仕事関数 4.0 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、インジウム錫酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）、酸化インジウムに 2～20% の酸化亜鉛（ZnO）を混合した IZO（Indium Zinc Oxide）の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（TiN）等を用いることができる。

一方、第 2 の電極 103 の形成に用いられる陰極材料としては、仕事関数の小さい（仕事関数 3.8 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物、およ

びこれらの混合物などを用いることが好ましい。このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の1族または2族に属する元素、すなわちリチウム(Li)やセシウム(Cs)等のアルカリ金属、およびマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等のアルカリ土類金属、および
5 これらを含む合金(Mg:Ag、Al:Li)が挙げられる。しかしながら、第2の電極103と発光層との間に、電子注入を促す機能を有する層を当該第2の電極と積層して設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、ITO等様々な導電性材料を第2の電極103として用いることができる。

- 10 なお、電子注入を促す機能を有する層としては、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF₂)等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を用いることができる。また、この他、電子輸送性を有する材料中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有させたもの、例えばAlq中にマグネシウム(Mg)を含有させたもの等を用い
15 ることができる。

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ第1の電極101及び第2の電極103を形成する。

- また、本発明の電界発光素子において、電界発光層102におけるキャリア
20 アの再結合により生じる光は、第1の電極101または第2の電極103の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第1の電極101から光を出射させる場合には、第1の電極101を透光性の材料で形

成することとし、第2の電極103側から光を出射させる場合には、第2の電極103を透光性の材料で形成することとする。

また、電界発光層102は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態では、ホール注入層111、ホール輸送層112、発光層113、および電子輸送層114を積層することにより形成される。

ホール注入層111を形成するホール注入材料としては、フタロシアニン系の化合物が有効である。例えば、フタロシアニン（略称： H_2Pc ）、銅フタロシアニン（略称： $CuPc$ ）等を用いることができる。

ホール輸送層112を形成するホール輸送材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称：TPD）の他、その誘導体である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称： α -NPD）、あるいは4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

発光層113は、一般式(1)、(2)、又は(6)のいずれかで表される本発明のキノキサリン誘導体からなる層である。本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性及び発光性を有するため、発光性を有するゲスト材料を特にドーピングすることなく、発光層として用いることが可能である。

なお、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有するキノキサリン骨格に対し、電子供与性のアリールアミン骨格が導入されているためバイポーラ性を有するものと考えられる。

電子輸送層 114 を形成する場合の電子輸送材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq₃）、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Almq₃）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト）ベリリウム（略称：BeBq₂）、先に述べた BAlq など、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体が好適である。また、ビス〔2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾオキサゾラト〕亜鉛（略称：Zn（BOX）₂）、ビス〔2-（2-ヒドロキシフェニル）-ベンゾチアゾラト〕亜鉛（略称：Zn（BTZ）₂）などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-（4-ビフェニリル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（略称：PBD）や、1, 3-ビス〔5-（p-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル〕ベンゼン（略称：OXD-7）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-5-（4-ビフェニリル）-1, 2, 4-トリアゾール（略称：TAZ）、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-（4-エチルフェニル）-5-（4-ビフェニリル）-1, 2, 4-トリアゾール（略称：p-EtTAZ）、バソフェナントロリン（略称：BPhen）、バソキュプロイン（略称：BCP）なども電子輸送材料として用いることができる。

以上により、本発明のキノキサリン誘導体からなる発光層 113 と、低分

子系材料からなるホール注入層 1 1 1、ホール輸送層 1 1 2、および電子輸送層 1 1 4 を有する電界発光素子を作製することができる。なお、ホール注入層 1 1 1、ホール輸送層 1 1 2、および電子輸送層 1 1 4 としては、低分子系材料に限らず、高分子系材料を用いても構わない。

- 5 本実施の形態においては、基板 1 0 0 上に電界発光素子を作製しているが、例えば図 2 に示すように薄膜トランジスタ (T F T) 上に、前記 T F T と電気的接続をする電界発光素子として作製してもよい。なお、図 2 中、1 0 は基板、点線で囲まれた 1 1、1 2 は T F T、1 4 は第 1 の電極、1 5 は発光物質を含む層、1 6 は第 2 の電極、1 7 は配線を表し、第 1 の電極 1 4 と発
- 10 光物質を含む層 1 5 と第 2 の電極 1 6 とが積層した部分は発光素子 1 3 として機能する。これにより、T F T によって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、T F T の構造は、特に限定されず、トップゲート型でもボトムゲート型でも構わない。

- また、本実施の形態に示した電界発光層の構造とは異なり、例えば、ホー
- 15 ル注入層\発光層\電子注入層のような積層構造を有する電界発光層としてもよい。さらに、本発明のキノキサリン誘導体がホール輸送性および電子輸送性を備え、また発光性を備えていることから、本発明のキノキサリン誘導体を単層で用いた構造としてもよい。

- 本発明のキノキサリン誘導体は、パイボラ性を有し、また発光性を有す
- 20 る材料であるため、本実施の形態に示すように、ドーパント (ゲスト材料) 等を含有することなく発光層として用いることが可能である。また、パイボラ性であるため、発光部が積層した膜の界面に偏りにくく、エキサイプレ

ックス等の相互作用に起因した発光スペクトルの変化や、発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する電界発光素子を作製できる。また、成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく成膜性がよいため、電界集中による絶縁破壊などの素子不良の少ない良好な電界発光素子を作製することができる。

- 5 また、本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性（電子輸送性およびホール輸送性）を有する材料であるため、発光層に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

（実施の形態２）

- 本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体をゲスト材料として用いた電界発光素子について説明する。

本発明のキノキサリン誘導体は発光性を有するため、青～青緑色の発光を得るためのゲスト材料（発光体）としても用いることができる。

- また、本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性を有する材料であるため、ゲスト材料に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

- この場合、一对の電極（陽極及び陰極）間に、一般式（１）、（２）、又は（６）で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機化合物層を発光層として用いた電界発光層（単層又は積層構造のいずれでもよい）を挟持する素子構成とすればよい。例えば、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層

\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\電子注入層\陰極等の素子構成を有する電界発光素子において、一般式(1)、(2)、又は(6)で表されるキノキサリン誘導体をゲスト材料として含有した発光層を用いることができる。

- 5 ここで、ホスト材料としては公知の材料を用いることができ、実施の形態1で述べたホール輸送材料や電子輸送材料の他、4, 4'-ビス(N-カルバゾリル)-ビフェニル(略称:CBP)や、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリール)-トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](略称:TPBI)、9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)などが挙げられる。

特に上記構造式(10)で表されるキノキサリン誘導体をゲスト材料とし、DNAをホスト材料とした場合には、発光効率が良く、より純度の高い青色の発光を得ることができる。

- 15 なお、本実施の形態に示す電界発光素子は、実施の形態1で示したのと同様に、基板上に作製してもよいし、或いは、TFT上に、前記TFTと電気的接続をする電界発光素子として作製してもよい。

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体をホスト材料として用いた電界発光素子について説明する。

- 20 本発明のキノキサリン誘導体はバイポーラ性を有し、また成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく成膜性がよいため、ホスト材料として用いることができる。

また、前述のように本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性を有する材料であるため、ホスト材料に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

5 ホスト材料として用いる場合、ゲスト材料に起因した発光色、若しくは本発明のキノキサリン誘導体に起因した発光色と、当該キノキサリン誘導体中にドーピングされているゲスト材料に起因した発光色との混色の発光色を得ることができる。

この場合、一対の電極（陽極及び陰極）間に、一般式（１）、（２）、又は（６）で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機化合物層を発光層として用いた電界発光層（単層又は積層構造のいずれでもよい）を挟持する素子構成とすればよい。例えば、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\電子注入層\陰極等の素子構成を有する電界発光素子において、一般式（１）、（２）、又は（６）で表されるキノキサリン誘導体をホスト材料として用いた発光層を用いることができる。

ここで、ゲスト材料としては、公知の材料を用いることができ、具体的には、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（略称：DCM1）、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（ジュロリジン-4-イル-ビニル）-4H-ピラン（略称：

DCM2)、N,N-ジメチルキナクリドン(略称:DMQd)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPA)、5,12-ジフェニルテトラセン(略称:DPT)、クマリン6、ペリレン、ルブレンなどの蛍光体の他、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C^{3'}) (アセチルアセトナ
5 ト)イリジウム(略称:Ir(btp)₂(acac))などの燐光体も用いることができる。

なお、上記のイリジウム錯体のような燐光体を添加して三重項励起状態からの発光を得る電界発光素子は、高効率を達成できる素子として既に知られているが、従来は駆動電圧が高いことが問題の一つになっていた。しかしな
10 がら、本発明のキノキサリン誘導体をホストとすることで、駆動電圧を低減することができる。

また、本発明のキノキサリン誘導体は、青色～緑黄色の範囲に発光を示すものが比較的多い。したがって、本発明のキノキサリン誘導体をホストとして燐光体を添加する場合、その燐光体の発光波長はキノキサリン誘導体より
15 も長波長、特に560nm～700nm程度の黄色～赤色の範囲が好ましい。ただし、キノキサリン誘導体の発光波長は置換基効果によって変えることができるため、必ずしもこれらに限定されることはない。

なお、本実施の形態に示す電界発光素子は、実施の形態1で示したのと同様に、基板上に作製してもよいし、或いは、TFT上に、前記TFTと電気
20 的接続をする電界発光素子として作製してもよい。

(実施の形態4)

本実施の形態4では、本発明のキノキサリン誘導体を有機半導体素子の一

種である縦型トランジスタ（SIT）の活性層として用いる形態を例示する。

素子の構造としては、図 16 に示すように、本発明のキノキサリン誘導体からなる薄膜状の活性層 1202 をソース電極 1201 およびドレイン電極 1203 で挟み、ゲート電極 1204 が活性層 1202 に埋め込まれた構造を適用する。1205 はゲート電圧を印加するための手段、1206 はソースドレイン間の電圧を制御するための手段である。

このような素子構造において、ゲート電圧を印加しない状態においてソースドレイン間に電圧を印加すると、電界発光素子で見られるような電流が流れる（ON 状態となる）。そして、その状態でゲート電圧を印加するとゲート電極 1204 周辺に空乏層が発生し、電流が流れなくなる（OFF 状態となる）。以上の機構により、トランジスタとして動作する。

縦型トランジスタにおいては、電界発光素子と同様、キャリア輸送性と良好な成膜性を兼ね備えた材料が活性層に求められるが、本発明のキノキサリン誘導体はその条件を十分に満たしており、有用である。

15 （実施の形態 5）

本発明の発光素子は低駆動電圧で動作するため、本発明を適用した発光装置は低消費電力で動作することができる。そして、このような本発明を適用した発光装置を適用した電子機器も低消費電力で動作させることができる。

そこで、本実施の形態では、本発明を適用した発光装置および電子機器について図 17～19 を用いて説明する。

本発明の発光素子を基板上に複数設けて成る発光装置は、外部入力端子の装着および封止後、表示装置として各種電子機器に実装することができる。

本実施例では、封止後の発光装置およびその発光装置を実装した電子機器について図17～19を用いて説明する。但し、図17～19に示したものは一実施例であり、発光装置の構成はこれに限定されるものではない。

図17は封止後の発光装置の断面図である。トランジスタ6504および
5 発光素子6505とが封じ込められるように基板6500および封止基板6501とがシール剤6502によって貼り合わされている。また基板6500の端部には外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)6503が装着されている。なお、基板6500と封止基板6501とに封じ込められた内部領域は、窒素などの不活性ガスまたは樹脂材料で充填された状態となっている。
10

図18は本発明を適用した発光装置を上面からみた模式図である。図18において、点線で示された6510は駆動回路部(ソース側駆動回路)、6511は画素部、6512は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。画素部6511には本発明の発光素子が設けられている。駆動回路部6510および6512は外部入力端子であるFPC6503と基板6500上に形成された配線群を介して接続している。FPC(フレキシブルプリントサーキット)6503からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取ることによってソース側駆動回路6510及びゲート側駆動回路6512に信号が入力される。またFPC6503にはプリント配線基盤(PWB)6513が取り付けられている。駆動回路部6510には、シフトレジスタ6515、スイッチ6516、メモリ(ラッチ)6517、6518が設けられており、駆動回路部6512にはシフトレジスタ6519、バッ
15
20

ファ 6 5 2 0 が設けられている。なお、これら以外の機能を備えられていてもよい。また、駆動回路部は必ずしも画素部 6 5 1 1 と同一基板上に設けられている必要はなく、例えば、配線パターンが形成された F P C 状に I C チップを実装したもの (T C P) 等を利用し、基板外部に設けられていてもよい。

図 1 9 に、本発明を適用した発光装置を実装した電子機器の一実施例を示す。

図 1 9 (A) は、本発明を適用して作製したノート型のパーソナルコンピュータであり、本体 5 5 2 1、筐体 5 5 2 2、表示部 5 5 2 3、キーボード 5 5 2 4 などによって構成されている。本発明の発光素子を有する発光装置を表示部として組み込むことでパーソナルコンピュータを完成できる。

図 1 9 (B) は、本発明を適用して作製した携帯電話であり、本体 5 5 5 2 には表示部 5 5 5 1 と、音声出力部 5 5 5 4、音声入力部 5 5 5 5、操作スイッチ 5 5 5 6、5 5 5 7、アンテナ 5 5 5 3 等によって構成されている。本発明の発光素子を有する発光装置を表示部として組み込むことでパーソナルコンピュータを完成できる。

図 1 9 (C) は、本発明を適用して作製したテレビ受像機であり、表示部 5 5 3 1、筐体 5 5 3 2、スピーカー 5 5 3 3 などによって構成されている。本発明の発光素子を有する発光装置を表示部として組み込むことでテレビ受像機を完成できる。

以上のように本発明の発光装置は、各種電子機器の表示部として用いるの

に非常に適している。

なお、本実施例では、ノート型のパーソナルコンピュータについて述べているが、この他にカーナビゲーション、或いは照明機器等に本発明の発光素子を有する発光装置を実装しても構わない。

5 (実施例)

[実施例1]

(合成例1)

本合成例1では、上記構造式(10)で示した本発明のキノキサリン誘導体(以下、TPAQ_nと記す)の合成例を具体的に例示する。

10 [2, 3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンの合成]

まず、1.0 g (2.74 mmol)の4-ブロモベンジルと3.5 g (3.5 mmol)のo-フェニレンジアミンを500 mlのナス型フラスコに入れ、クロロフォルム中にて8時間攪拌・還流を行った。

次に、室温まで冷却後、カラムクロマトグラフィーにより残留したo-フェニレンジアミンを除去し、2, 3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンを得た。

[TPAQ_nの合成]

さらに、上記で得られた2, 3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンを4.40 g (10.0 mmol)秤量して三つ口フラスコに入れ、窒素気流下にて75 mlのトルエンに溶解させた。次に、0.22 g (0.2 mmol)のPd(dba)₂、2.88 g (30 mmol)のNaO-t-Bu、3.46 g (20.4 mmol)のジフェニルアミンを加え、さらに

トリ(*t*-ブチルホスフィン)の10wt%ヘキサン溶液を1.8ml加え、80℃にて8時間加熱撹拌した。

次に、室温まで冷却後、水を加えて反応を終了させ、クロロフォルムで抽出を行った。さらに飽和食塩水で洗浄後、 $MgSO_4$ で乾燥させた。その後、

- 5 クロロフォルムから再結晶を行い、目的のTPAQnを得た(黄緑色結晶、収量2.7g(収率:44%))。図3に、TPAQnの 1H -NMRチャートを示す。また、得られたTPAQnの分解温度は411℃であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。なお、示差走査熱量測定装置(パーキンエルマー社製、Pyris 1 DSC)を用いて測定したところ、ガラス転移点
- 10 点は93℃に、融点は214℃、220℃の2箇所それぞれ観測された。

- TPAQnのトルエン溶液中の吸収・発光スペクトルを図4(a)に、薄膜の吸収・発光スペクトルを図4(b)にそれぞれ示す。トルエン溶液中では480nmにピークを有する青色発光であり、薄膜状態では500nmに
- 15 ピークを有する青緑色発光であった。また、薄膜状態におけるHOMO準位を大気中の光電子分光法(理研計器社製・AC-2)にて測定したところ、 -5.46 eV であった。さらに、図4(b)の吸収スペクトルの吸収端をエネルギーギャップと考えると、LUMO準位は -2.76 eV であった。

- また、TPAQnの蒸着膜のキャリア移動度をタイム・オブ・フライト(TOF)法により測定したところ、ホール移動度は $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーであり、電子移動度は $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーであった。このことから、TPAQnは、ホール・電子いずれのキャリアに対する輸送特性にも優
- 20

れており、なおかつバイポーラ性を有していることがわかった。

(合成例 2)

合成例 1 におけるジフェニルアミンの替わりにカルバゾールを用いることにより、上記構造式 (38) で示した本発明のキノキサリン誘導体 (以下、

5 CzQn と記す) を得ることができる。

得られた CzQn の分解温度は 447℃であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。

CzQn のトルエン溶液中の吸収・発光スペクトルを図 5 (a) に、薄膜
10 の吸収・発光スペクトルを図 5 (b) にそれぞれ示す。溶液中では 440 nm にピークを有する紫青色発光であり、薄膜状態では 460 nm にピークを有する青色発光であった。また、薄膜状態における HOMO 準位を大気中の光電子分光法 (理研計器社製・AC-2) にて測定したところ、-5.94 eV であった。さらに、図 5 (b) の吸収スペクトルの吸収端をエネルギー
15 ギャップと考えると、LUMO 準位は -3.02 eV であった。

(合成例 3)

合成例 1 におけるジフェニルアミンのかわりにフェノキサジンを用いることにより、上記構造式 (50) で示した本発明のキノキサリン誘導体 (以下、
PoxQn と記す) を得ることができる。

20 得られた PoxQn の分解温度は 434℃であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。

また、P o x Q n の発光スペクトルは、トルエン溶液中においては 5 5 6 nm に、薄膜状態においては 5 6 1 nm ピークにそれぞれピークを有しており、いずれも緑黄色発光であった。また、合成例 1 と同様の手法にて薄膜状態における HOMO 準位と LUMO 準位を測定したところ、HOMO 準位は 5 - 5 . 5 9 e V であり、LUMO 準位は - 3 . 1 1 e V であった。

(合成例 4)

合成例 1 におけるジフェニルアミンのかわりにフェノチアジンをを用いることにより、上記構造式 (5 6) で示した本発明のキノキサリン誘導体 (以下、P t h Q n と記す) を得ることができる。

- 10 得られた P t h Q n の分解温度は 4 2 8 °C であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。

- また、P t h Q n の発光スペクトルは、トルエン溶液中においては 5 7 5 nm にピークを有する黄色発光であり、薄膜状態においては 5 5 4 nm にピークを有する緑黄色発光であった。また、合成例 1 と同様の手法にて薄膜状態における HOMO 準位と LUMO 準位を測定したところ、HOMO 準位は 15 - 5 . 5 3 e V であり、LUMO 準位は - 2 . 8 1 e V であった。

(合成例 5)

- 合成例 1 における o - フェニレンジアミンの替わりに 9 , 1 0 - フェナントレンジアミンを用い、ジフェニルアミンの替わりに N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミンを用いることにより、上記構造式 (2 7) で示した本発明のキノキサリン誘導体 (以下、NPAD i B z Q n と記す) を得ること 20

ができる。

得られたNPAD i B z Q nの分解温度は460℃であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。

- 5 また、NPAD i B z Q nの発光スペクトルは、トルエン溶液中においては469 nmにピークを有する青色発光であり、薄膜状態においては490 nmにピークを有す青緑色発光であった。また、合成例1と同様の手法にて薄膜状態におけるHOMO準位とLUMO準位を測定したところ、HOMO準位は-5.55 eVであり、LUMO準位は-2.91 eVであった。

10 [実施例2]

本実施例では、上記合成例1で得られた本発明のキノキサリン誘導体(TPAQn)のみからなる発光層を用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。素子構造は図1に示したものと同様の構造とした。

- 15 まず、ガラス上に第1の電極101としてITOが110 nm成膜された基板100を用いる。ITOは、2 mm角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITOは陽極として作用する。

- 20 次に、ホール注入層111としてCuPcを20 nm、ホール輸送層112として α -NPDを30 nm、発光層113としてTPAQnを30 nm成膜した。さらに、電子輸送層114として、BCPを20 nm、Alqを20 nm、順次積層する。さらに、本実施例では、電子注入を促すための層としてフッ化カルシウムを2 nmを電子輸送層114の上に積層した後、第2の電極103としてアルミニウム(Al)を100 nm積層し、本発明の

有機半導体素子（電界発光素子）を得た。

得られた素子の輝度－電流密度（ $L-J$ ）特性および輝度－電圧（ $L-V$ ）特性を、各々図6および図7に示す。この素子は、9.4Vの電圧を印加した時、 21.9 mA/cm^2 の電流密度の電流が流れ、 1030 cd/m^2 の輝度で発光した。電流効率は 4.71 cd/A である。

また、この素子の発光スペクトルを図8に示す。図8に示すとおり、約500nmにピークの最大値を有する青緑色の発光であった。

【実施例3】

本実施例では、上記合成例1で得られた本発明のキノキサリン誘導体（TPAQn）を、発光層のゲスト材料として用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。素子構造は図1に示したものと同様の構造とし、各層を形成するための材料を実施例1に示したのとは異なるものを用いた。

まず、ガラス上に第1の電極101としてITOが110nm成膜された基板100を用いる。ITOは、2mm角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITOは陽極として作用する。

次に、ホール注入層111としてCuPcを20nm、ホール輸送層112として α -NPDを30nmする。さらに、DNAとTPAQnを重量比で4:0.3となる（すなわちTPAQnが約7wt%となる）ように共蒸着し、発光層113を30nm成膜した。さらに、電子輸送層114としてBCPを20nmし、さらに、電子注入を促すための層としてフッ化カルシウムを2nmを電子輸送層114の上に積層した後、第2の電極103としてアルミニウム（Al）を100nm積層し、本発明の有機半導体素子（電

界発光素子)を得た。

得られた素子の輝度－電流密度 ($L-J$) 特性および輝度－電圧 ($L-V$) 特性を、各々図9および図10に示す。この素子は、8.2Vの電圧を印加した時、 20.2 mA/cm^2 の電流密度の電流が流れ、 1025 cd/m^2 の輝度で発光した。電流効率は 5.08 cd/A である。

また、この素子の発光スペクトルを図11に示す。図11に示すとおり、約480nmにピークの最大値を有する青色の発光であった。

[実施例4]

本実施例では、上記合成例1で得られた本発明のキノキサリン誘導体 (TPAQn) を、発光層のホスト材料として用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。ここでは特に、ゲストとして三重項励起状態からの発光を示す燐光体を用いた素子を例示する。素子構造は図1に示したものと同様の構造とし、各層を形成するための材料を実施例1に示したのと異なるものを用いた。

まず、ガラス上に第1の電極101としてITOが110nm成膜された基板100を用いる。ITOは、2mm角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITOは陽極として作用する。

次に、ホール注入層111としてCuPcを20nm、ホール輸送層112として α -NPDを30nmする。さらに、 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ が約8.8wt%含まれるようにTPAQnと $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ を共蒸着し、発光層113を30nm成膜した。さらに、電子輸送層114としてBCPを10nm、Alqを20nm、順次積層する。さらに、電子

注入を促すための層としてフッ化カルシウムを2 nmを電子輸送層114の上に積層した後、第2の電極103としてアルミニウム(A1)を100 nm積層し、本発明の有機半導体素子(電界発光素子)を得た。

得られた素子の電流効率-輝度(η -L)特性および輝度-電圧(L-V)

- 5 特性を、各々図12中および図13中の「実施例4」に示す。この素子は、約20.0 cd/m²の輝度で発光する際の駆動電圧が7.2 Vであり、この時流れている電流の電流密度は4.58 mA/cm²であった。電流効率は4.14 cd/Aである。

- また、この素子の発光スペクトルを図14に示す。スペクトルの形状から、
10 燐光体であるIr(btp)₂(acac)からの発光であることがわかった。また、CIE色度座標は(x, y) = (0.31, 0.69)であり、色度の良い赤色発光であった。

- なお、先に述べたとおり200 cd/m²時の電流効率は4.14 cd/Aであり、赤色発光素子としては非常に効率の高い素子が達成できた。この
15 ような高い効率は燐光体を用いた素子の特徴であり、本実施例の素子はその特徴を十分に引き出している。したがって、本発明のキノキサリン誘導体は、燐光体を用いた発光層におけるホスト材料として適している。

(比較例1)

- 実施例4に対する比較のため、Ir(btp)₂(acac)をゲストとして用いた従来の電界発光素子の特性を例示する。素子構造としては、発光
20 層113を除いて実施例4と同様の構成である。発光層113は、CBPをホストとした従来の構成であり、Ir(btp)₂(acac)の添加濃度

は約 7.5 wt % とした。

得られた素子の電流効率－輝度 (η － L) 特性および輝度－電圧 (L － V) 特性を、各々図 12 中および図 13 中の「比較例 1」に示す。この素子は、約 200 cd/m² の輝度で発光する際の駆動電圧が 9.0 V であり、この
5 時流れている電流の電流密度は 5.55 mA/cm² であった。電流効率は 3.55 cd/A である。

また、この素子の発光スペクトルは図 14 のスペクトルとほぼ同様であった。CIE 色度座標は (x , y) = (0.31, 0.67) であった。

実施例 4 と比較すると、発光スペクトルや色度はほぼ同様であるが、電流
10 効率がやや悪い (図 12)。したがって、本発明のキノキサリン誘導体が、燐光体を用いた発光層のホスト材料として従来の材料よりも適していることがわかった。

また、本比較例 1 は実施例 4 に比べて駆動電圧も上昇している (図 13)。例えば約 200 cd/m² を達成するための駆動電圧は、実施例 4 (7.2
15 V) に対して 1.8 V も高い 9.0 V である。したがって、本発明のキノキサリン誘導体をホスト材料として用いることで、従来よりも駆動電圧を低減することができた。

図 15 に、実施例 4 および比較例 1 の電流－電圧 (I － V) 特性を示した。明らかに実施例 4 の方が低電圧側にシフトしており、電流が流れやすいこと
20 を示している。このことから、本発明のキノキサリン誘導体が CBP に比べてキャリア輸送性の点において勝っており、駆動電圧の低減に寄与していることがわかる。このように、本発明のキノキサリン誘導体は優れたキャリア

輸送性を有しているため、他の様々な発光体に対するホスト材料として用いた場合でも、同様に駆動電圧を低減することができると考えられる。

以上のことから、本発明のキノキサリン誘導体を発光層におけるホスト材料とすることで、駆動電圧を低減できることがわかった。特に燐光体のホスト材料として用いることで、従来よりも高効率かつ駆動電圧の低い電界発光素子が達成できることがわかった。

[実施例 5]

本実施例では、上記合成例 1 で得られた本発明のキノキサリン誘導体 (TPAQn) を、発光層のホスト材料として用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。ここでは特に、三重項励起状態からの発光を示す燐光体をゲストとして用いた素子を例示する。素子構造は、実施例 4 の構造から BCP を除いた他は、実施例 4 とほぼ同様の構成とした。

まず、ガラス上に第 1 の電極 101 として ITO が 110 nm 成膜された基板 100 を用いる。ITO は、2 mm 角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITO は陽極として作用する。

次に、ホール注入層 111 として CuPc を 20 nm、ホール輸送層 112 として α -NPD を 40 nm する。さらに、 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ が約 10 wt % 含まれるように TPAQn と $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ を共蒸着し、発光層 113 を 30 nm 成膜した。さらに、電子輸送層 114 として Alq を 20 nm 積層する。さらに、電子注入を促すための層としてフッ化カルシウムを 2 nm を電子輸送層 114 の上に積層した後、第 2 の電極 103 としてアルミニウム (Al) を 100 nm 積層し、本発明の有機半

導体素子（電界発光素子）を得た。

得られた素子の電流効率－輝度（ η － L ）特性および輝度－電圧（ L － V ）特性を、各々図 1 2 中および図 1 3 中の「実施例 5」に示す。この素子は、約 200 cd/m²の輝度で発光する際の駆動電圧が 6.6 V であり、この
5 時流れている電流の電流密度は 5.79 mA/cm²であった。電流効率は 3.34 cd/A である。

また、この素子の発光スペクトルは図 1 4 のスペクトルとほぼ同様であった。CIE 色度座標は（ x 、 y ）＝（0.32、0.68）であり、色度の良い赤色発光を示した。

- 10 電流効率は従来（比較例 1）とほぼ同等であり、赤色発光素子としては効率の高い素子が達成できた（図 1 2）。また、図 1 3 から、比較例 1 に比べて駆動電圧が非常に低いことがわかる。例えば約 200 cd/m²時の駆動電圧は 6.6 V であり、比較例 1 の 9.0 V に比べて 2.4 V も低下している。
- 図 1 5 中の「実施例 5」に示した I － V 特性は、やはり従来（比較例 1）に
15 比べて低電圧側にシフトしており、本発明のキノキサリン誘導体の高いキャリア輸送性が駆動電圧の低下に寄与しているものと考えられる。

- さらに特筆すべきことは、実施例 4 や比較例 1 において電子輸送層に適用している BCP を用いることなく、高効率な素子が達成できている点である。
- 10 燐光体を発光させる素子では、実施例 4 や比較例 1 の BCP のように、通常はホールやエキシトンを開じこめることのできる材料、すなわちホールブロック材料やエキシトンブロック材料からなる電子輸送層（いわゆるホールブロック層）を発光層の隣に設ける必要があるとされていた。そのような層を
20

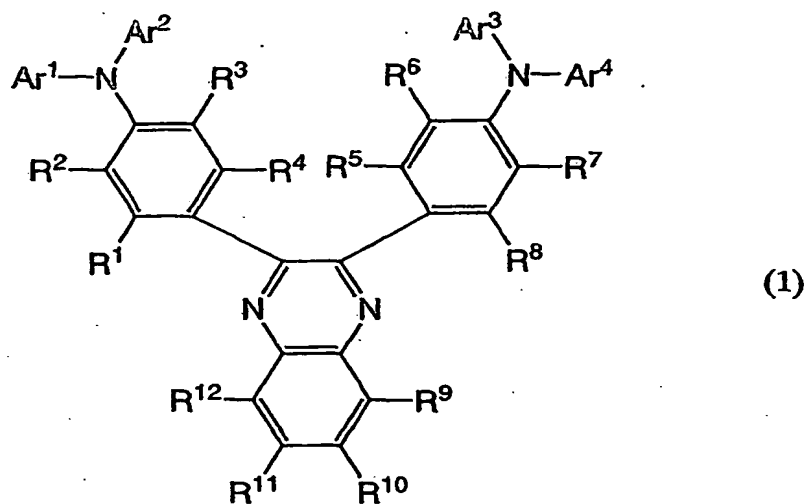
設けなければ、Alqのような通常よく用いられている電子輸送層の材料に
蛍光体の励起エネルギーが移動してしまい、効率よく蛍光体を発光させるこ
とができないためである。

しかしながら、本実施例5によれば、本発明のキノキサリン誘導体を蛍光
5 体に対するホスト材料に用いた場合、いわゆるホールブロック層をわざわざ
設ける必要はなく、層の数を減らすことができる。また、BCP等のホール
ブロック材料・エキシトンブロック材料は一般に結晶化が激しく、信頼性の
低下につながるため、それらの材料を使う必要がなくなるという本実施例5
10 の結果は、蛍光体を用いた電界発光素子の信頼性向上というメリットにもつ
ながる。

さらに、本実施例5の結果は、本発明のキノキサリン誘導体から蛍光体へ
のエネルギー移動の効率が極めて良好であることを示している。その意味で
も、本発明のキノキサリン誘導体は、蛍光体を用いた発光層におけるホスト
材料として好適であることがわかる。

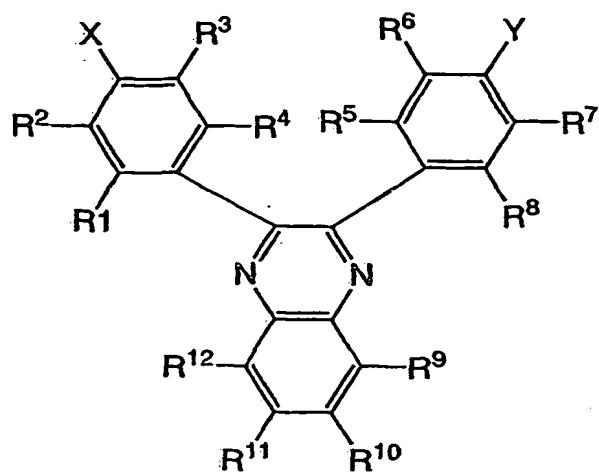
請求の範囲

1. 一般式(1)で表されるキノキサリン誘導体。

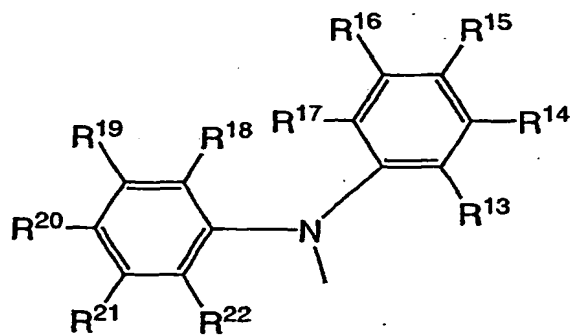


(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、またはハ
 5 ロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、または
 はアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、
 またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または
 ビニル基、またはアリール基、または複素環残基、のいずれかを
 表す。 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} は、それぞれ独
 10 立、またはそれぞれ互いに結合して芳香族環を形成する。 Ar^1
 $\sim Ar^4$ はそれぞれ独立して、アリール基、または複素環残基の
 いずれかを表す。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 とはそれぞれ独
 立、または Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とがそれぞれ互いに直
 接結合、または、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とが酸素(O)
 15 または硫黄(S)またはカルボニル基のいずれかを介して結合す
 る。)

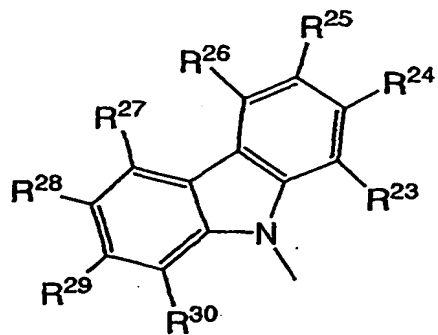
2. 一般式(2)で表されるキノキサリン誘導体。



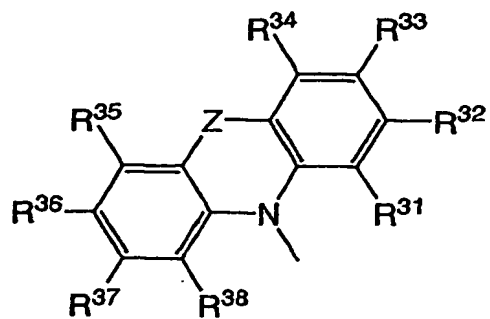
(2)



(3)



(4)

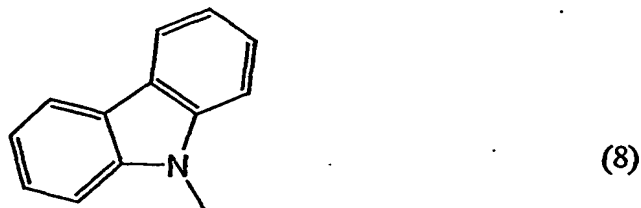
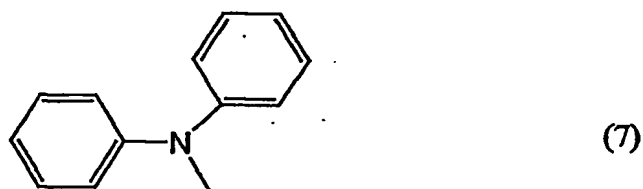
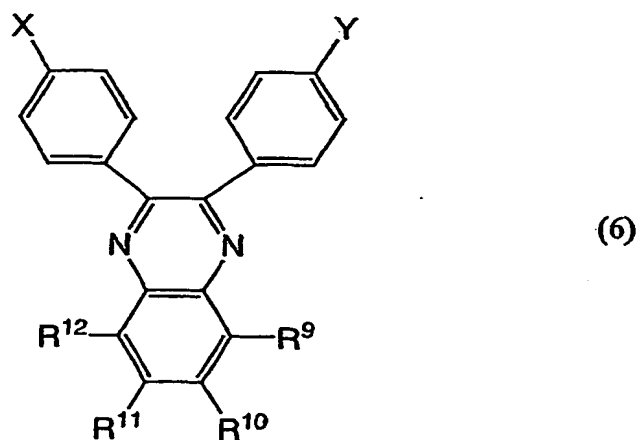


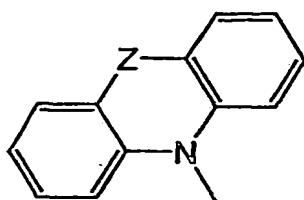
(5)

- 5 (式中、X、Yは、それぞれ独立に一般式(3)～(5)のいずれかを表す。また、R¹～R³⁸は独立して、水素原子、または

ハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、またはビニル基、またはアリール基、または複素環残基のいずれかを表す。また、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} はそれぞれ独立、または互いに結合し、芳香族環を形成する。 Z は、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

3. 一般式(6)で表されるキノキサリン誘導体。

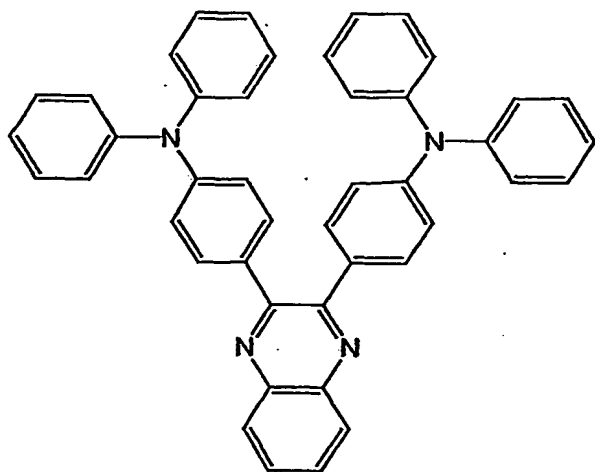




(9)

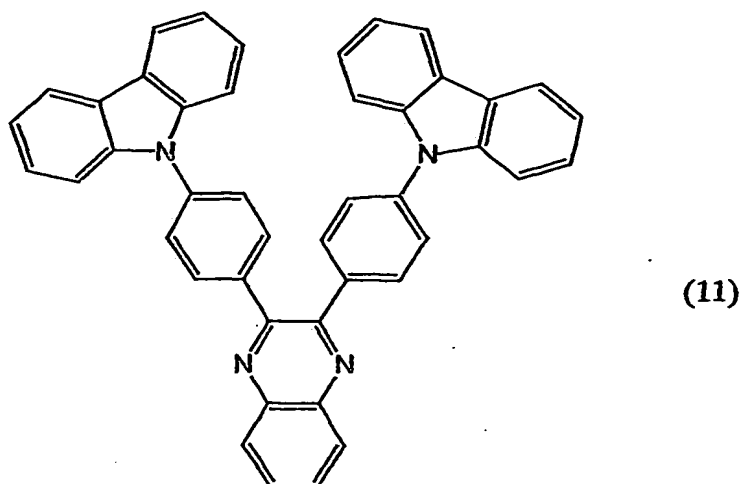
(式中、X、Yは、それぞれ(7)～(8)のいずれかで表される。式中、 $R^9 \sim R^{12}$ は独立して、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、またはビニル基、またはアリール基、または複素環残基、のいずれかを表す。また、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} はそれぞれ独立、または、それぞれ互いに結合し、芳香族環を形成する。Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

4. 構造式(10)で表されるキノキサリン誘導体。

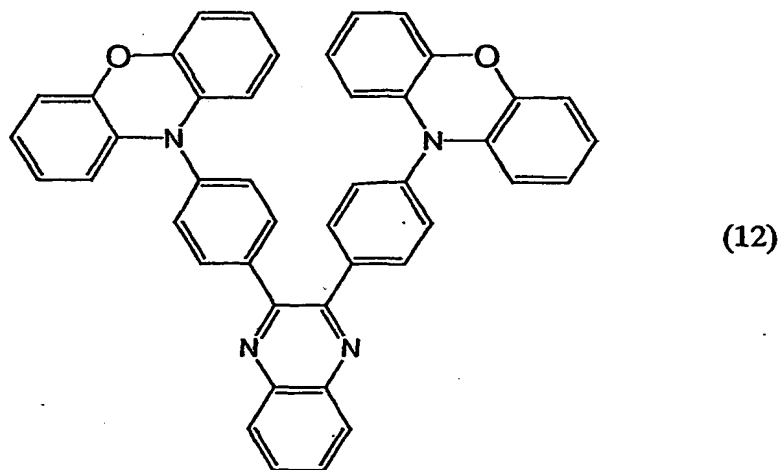


(10)

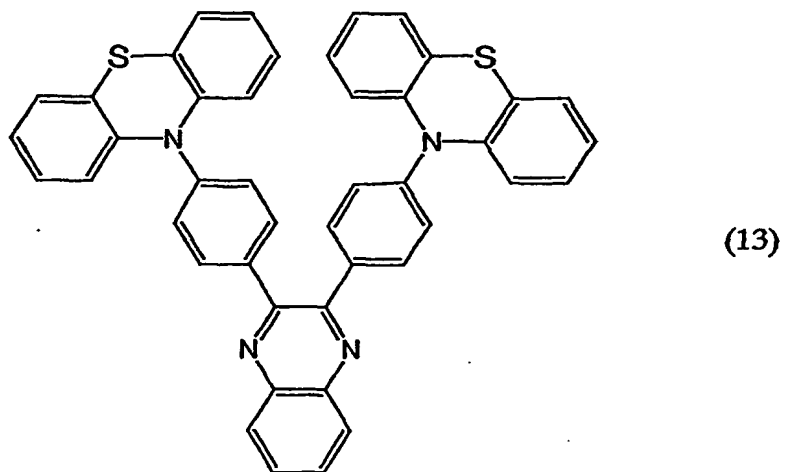
5. 構造式(11)で表されるキノキサリン誘導体。



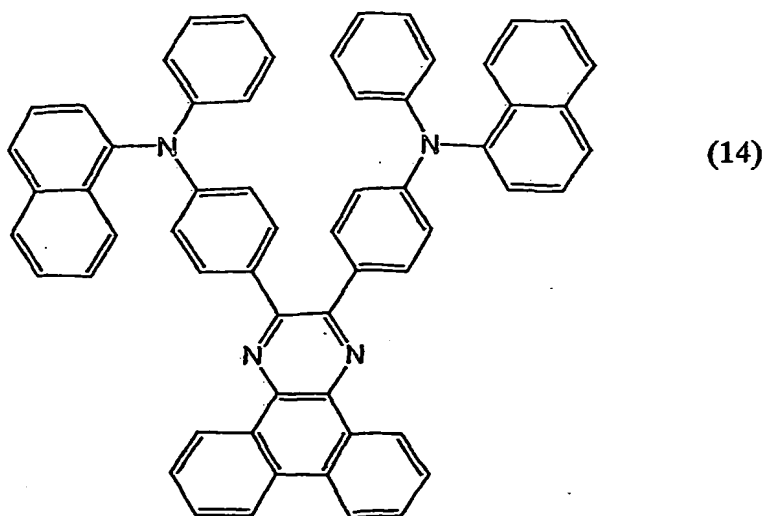
6. 構造式 (12) で表されるキノキサリン誘導体。



7. 構造式 (13) で表されるキノキサリン誘導体。



8. 構造式 (14) で表されるキノキサリン誘導体。



9. 一対の電極間に請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の前記キノキサリン誘導体を含むことを特徴とする電界発光素子。

5 10. 請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の一対の電極間に前記キノキサリン誘導体と、三重項励起状態からの発光を示す燐光体と、を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

10 11. 請求項10において前記燐光体の発光スペクトルのピークが560nm以上700nm以下であることを特徴とする請求項8に記載の電界発光素子。

12. 請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の前記キノキサリン誘導体を含むホスト材料。

15 13. 請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の前記キノキサリン誘導体が活性層に含まれることを特徴とする有機半導体素子。

14. 請求項10に記載の前記電界発光素子を用いたことを特徴

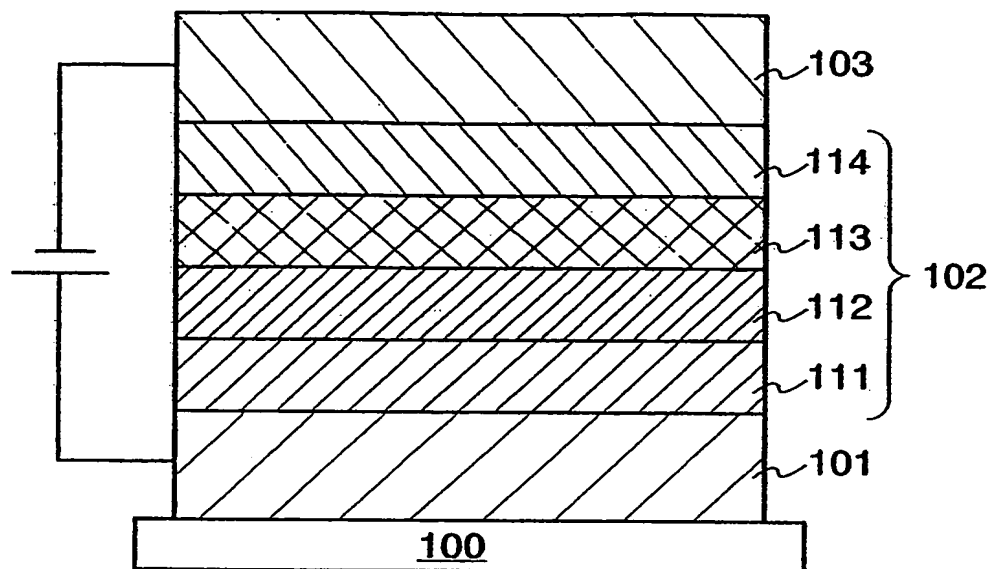
とする電子機器。

15. 請求項14に記載の前記電子機器は、パーソナルコンピュータ、携帯電話、テレビ受像機のいずれかであることを特徴とする電子機器。

5 16. 請求項13に記載の前記有機半導体装置を用いたことを特徴とする電子機器。

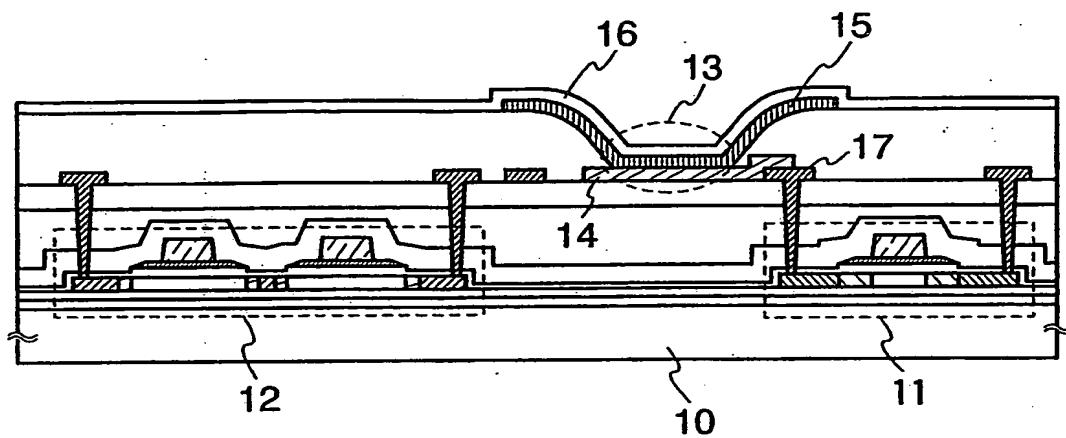
17. 請求項16に記載の前記電子機器は、パーソナルコンピュータ、携帯電話、テレビ受像機のいずれかであることを特徴とする電子機器。

1/19



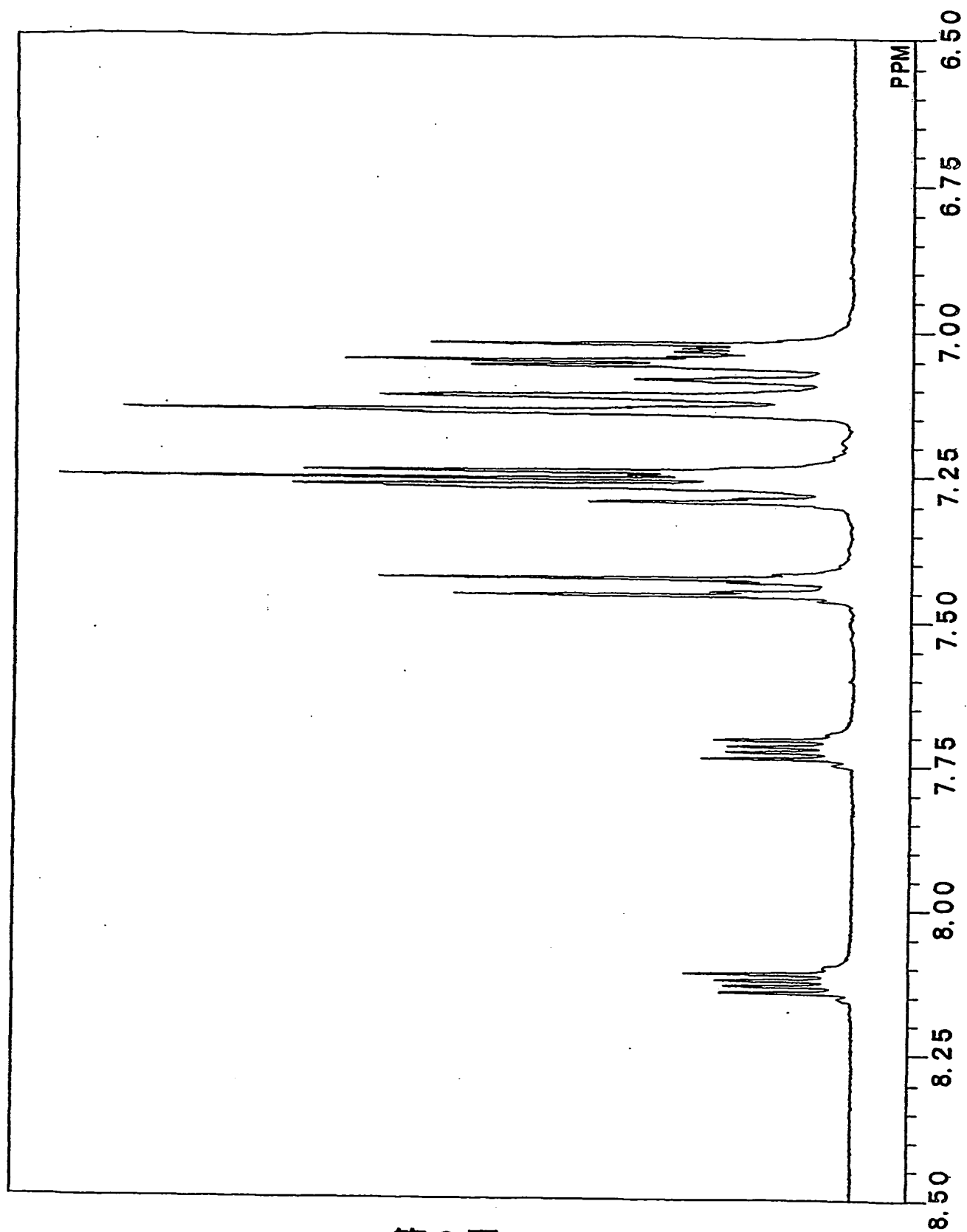
第1図

2/19



第2図

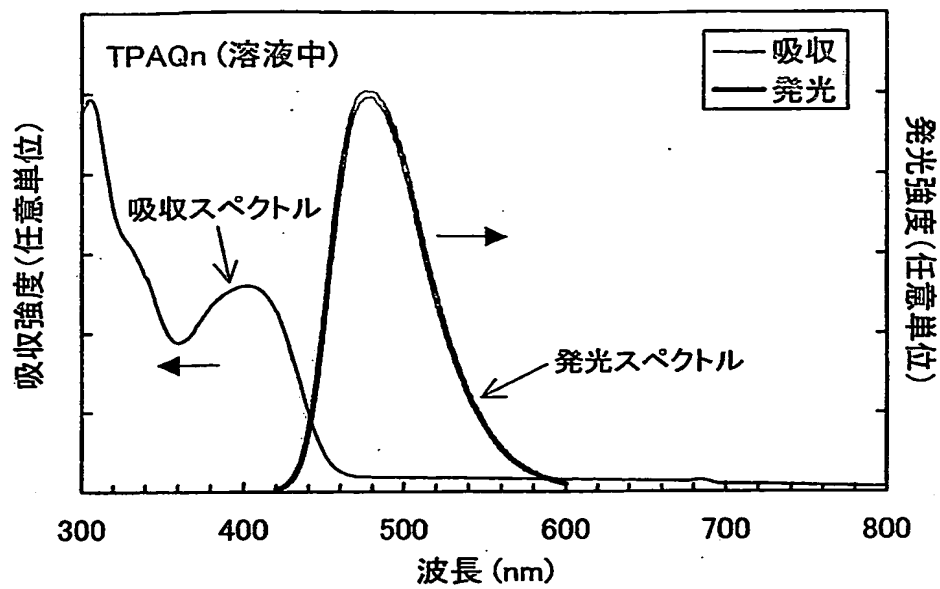
3/19



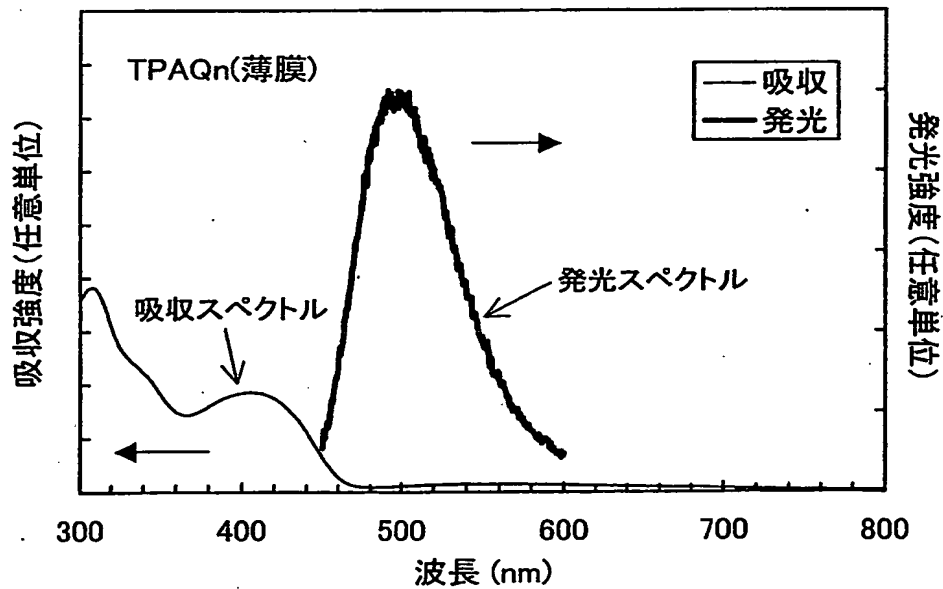
第3図

4/19

(a)



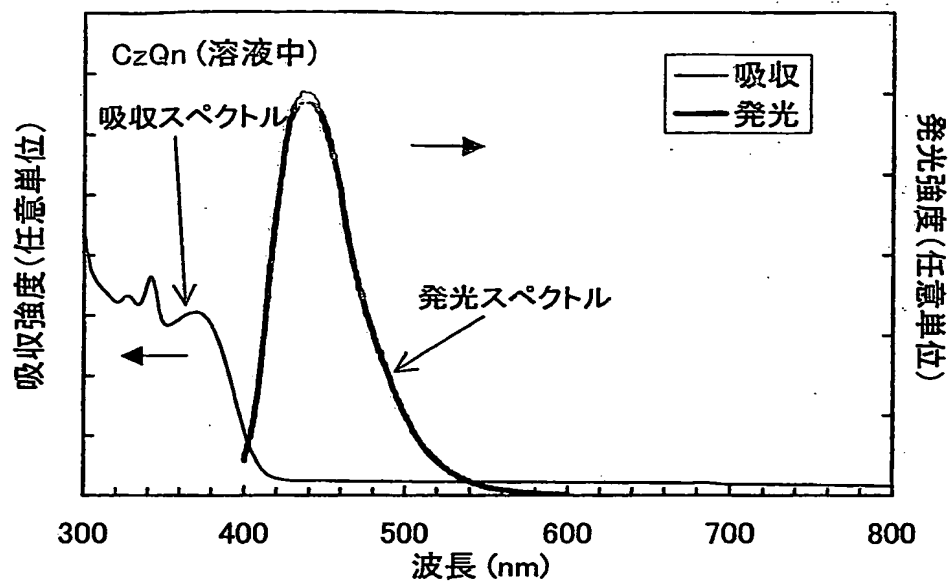
(b)



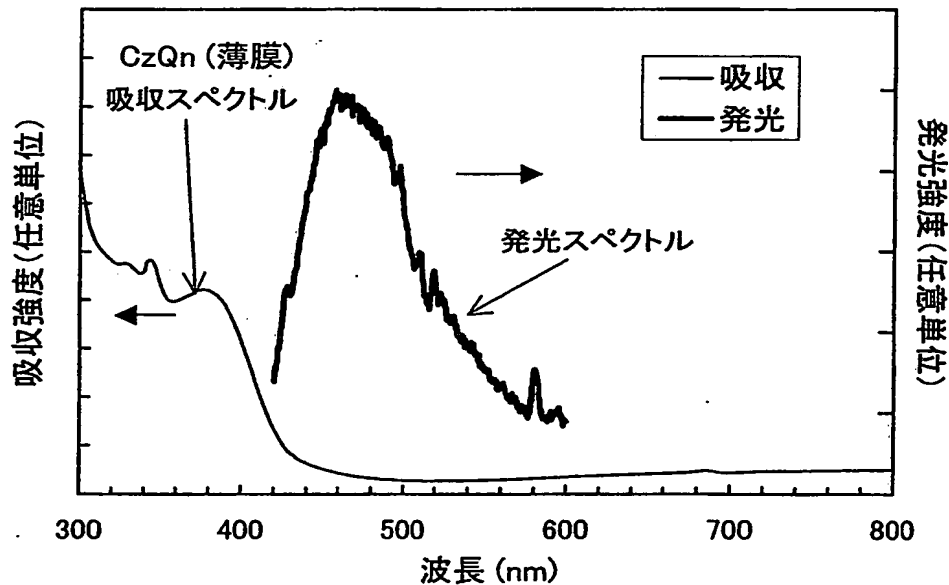
第4図

5/19

(a)

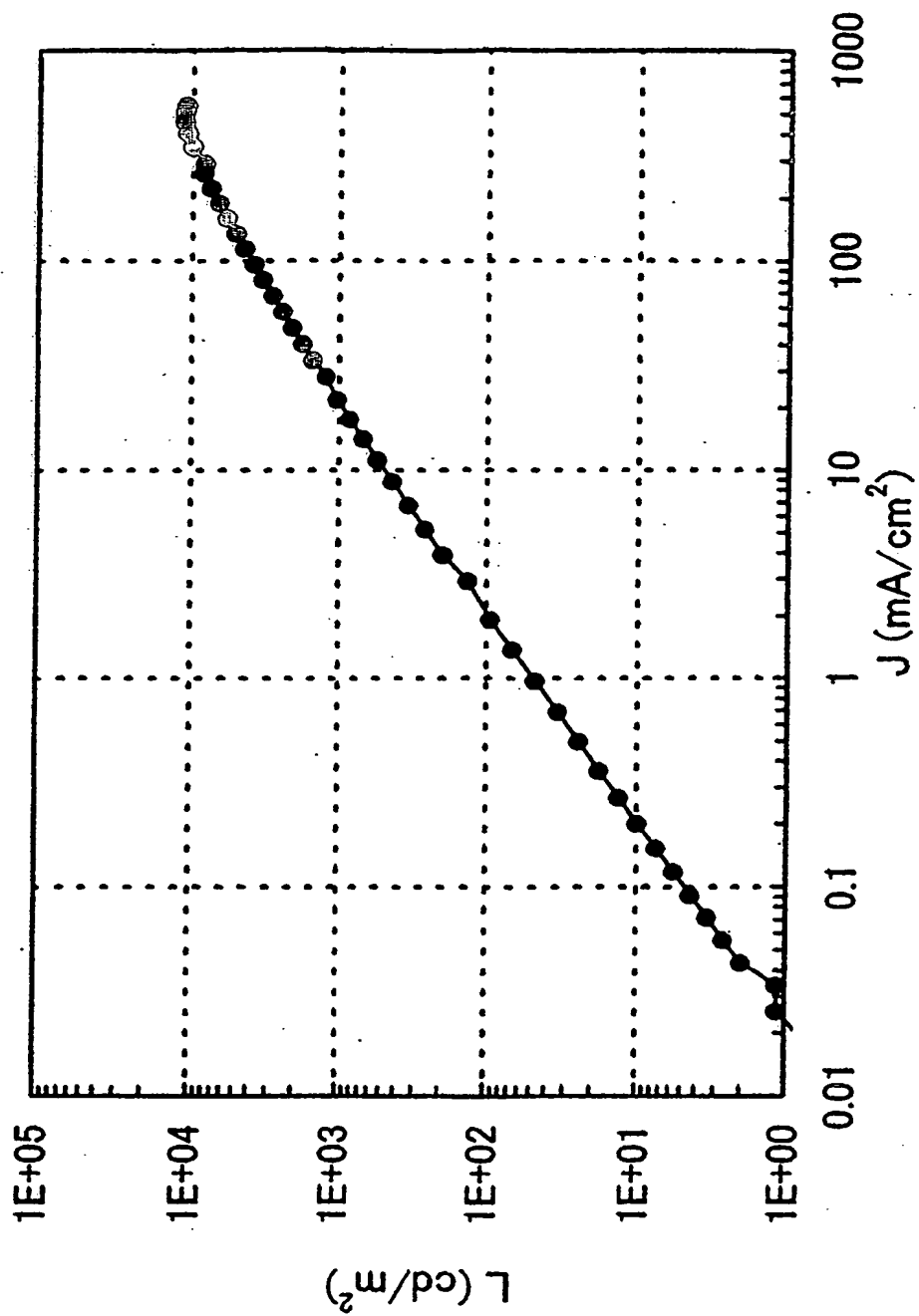


(b)



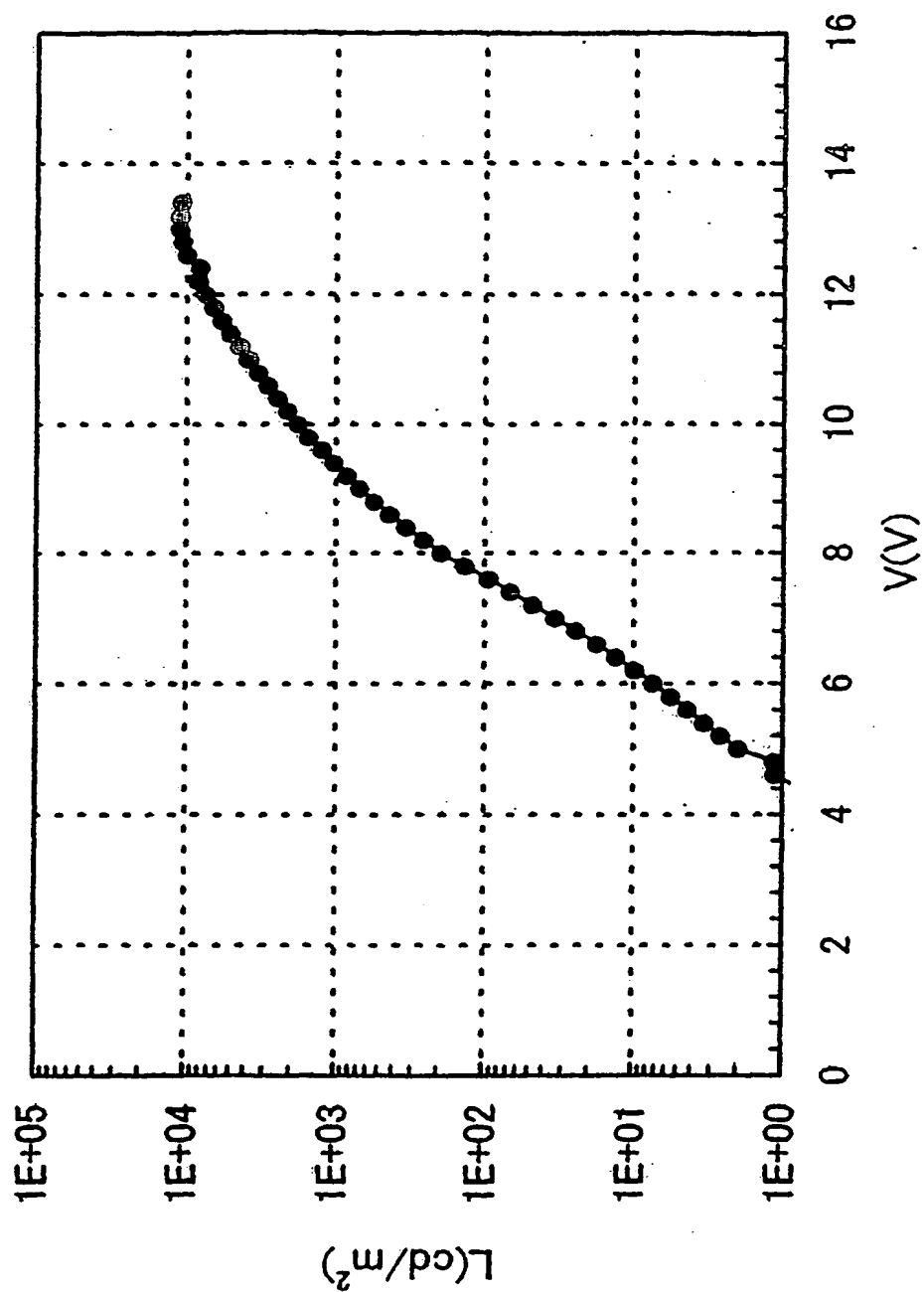
第5図

6/19



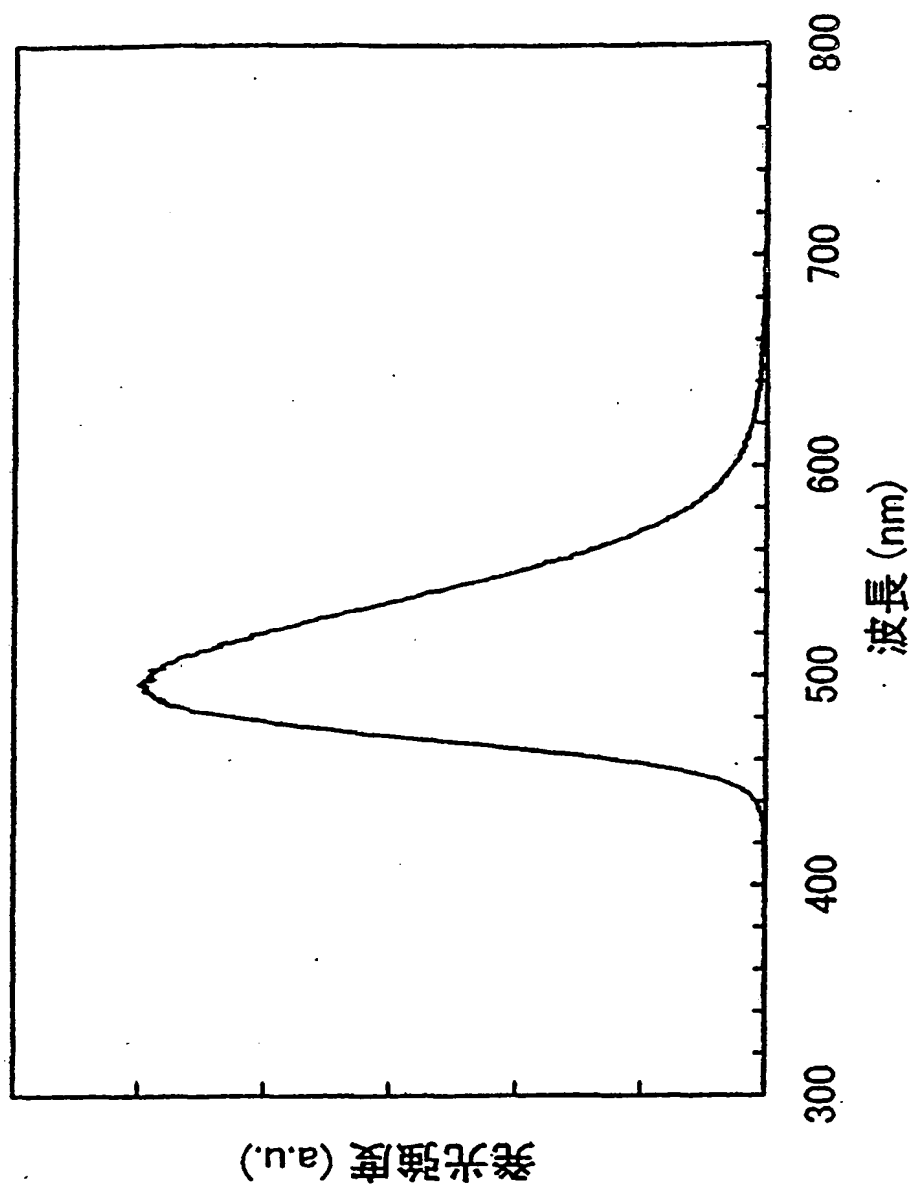
第 6 図

7/19



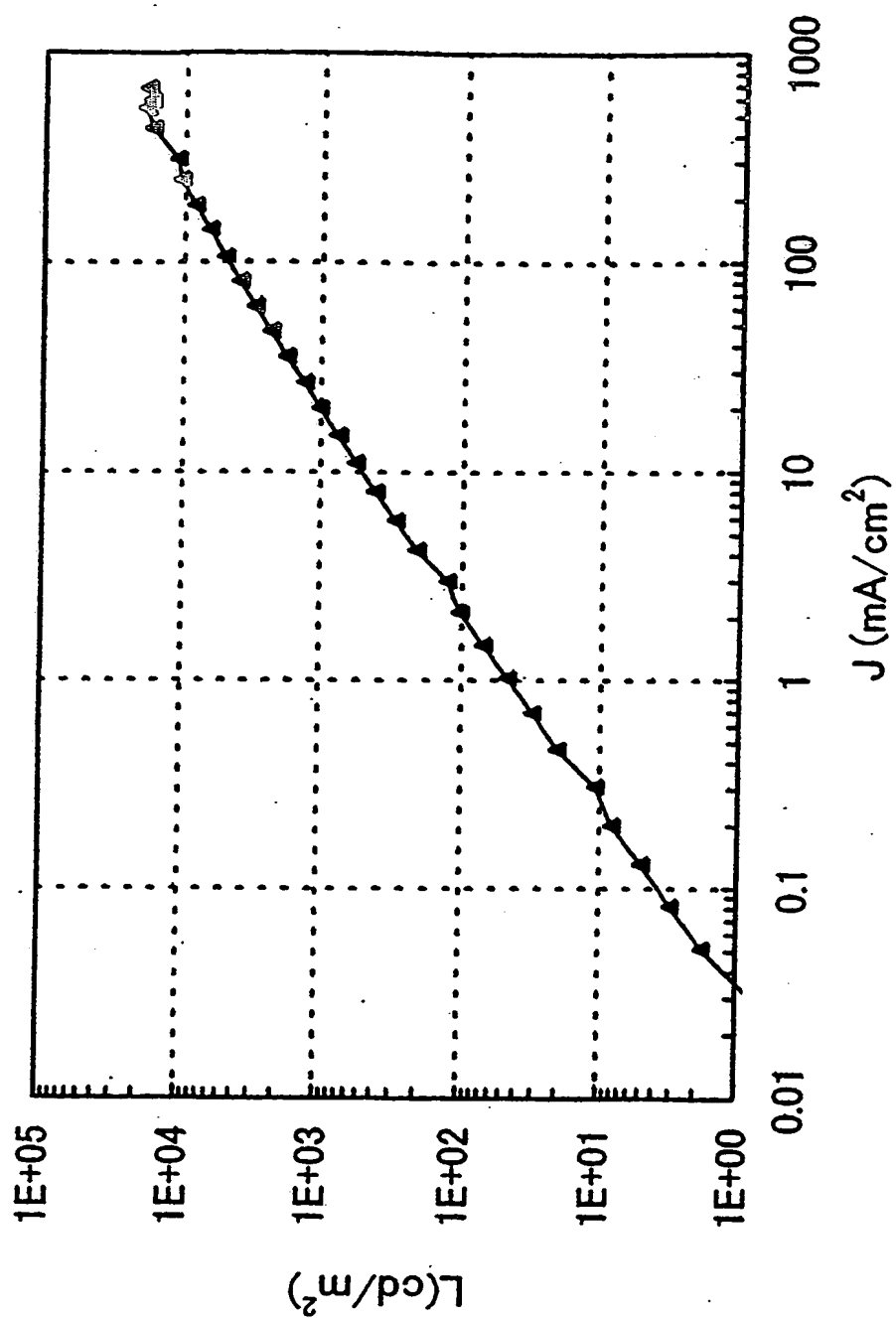
第7図

8/19



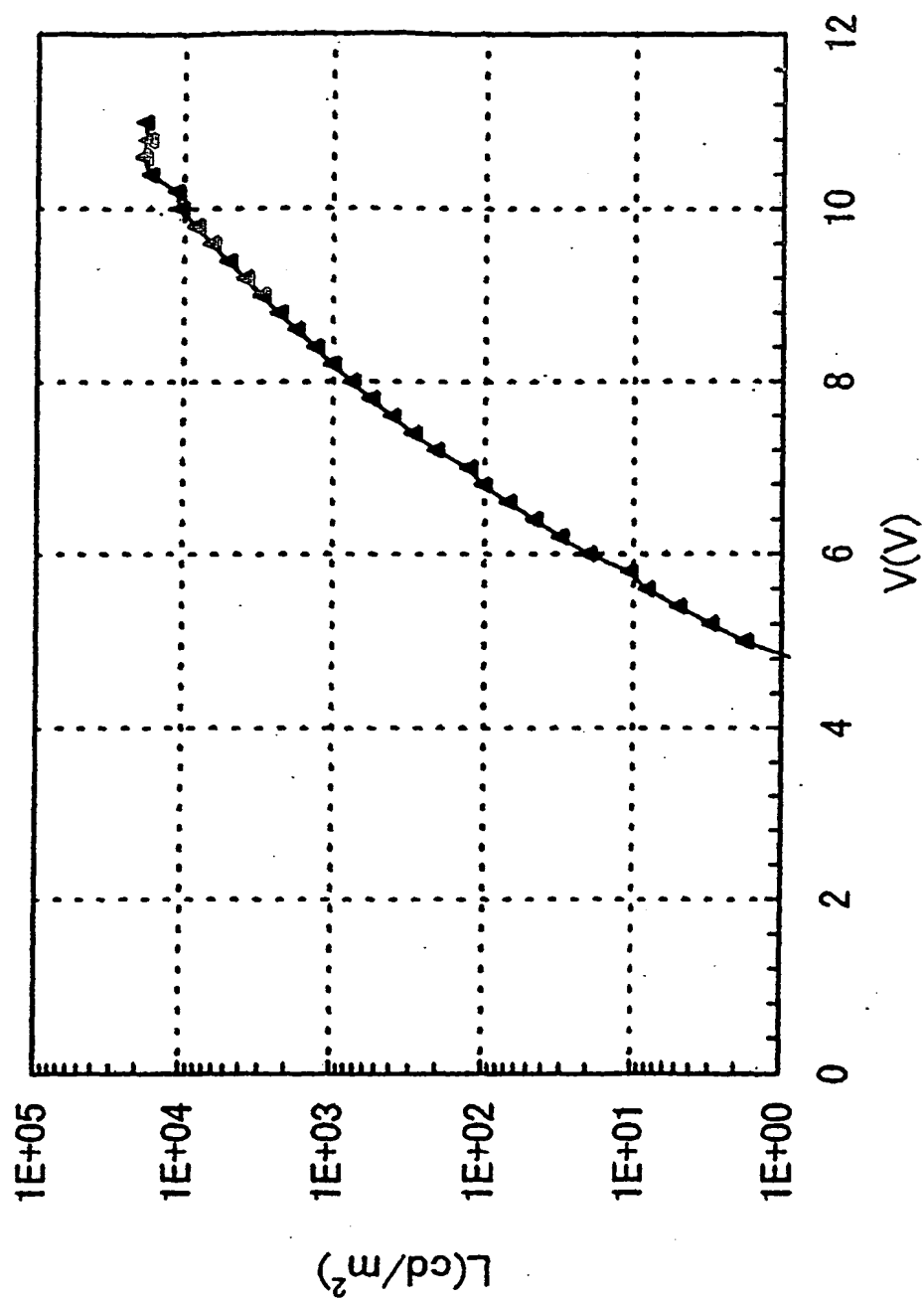
第8図

9/19



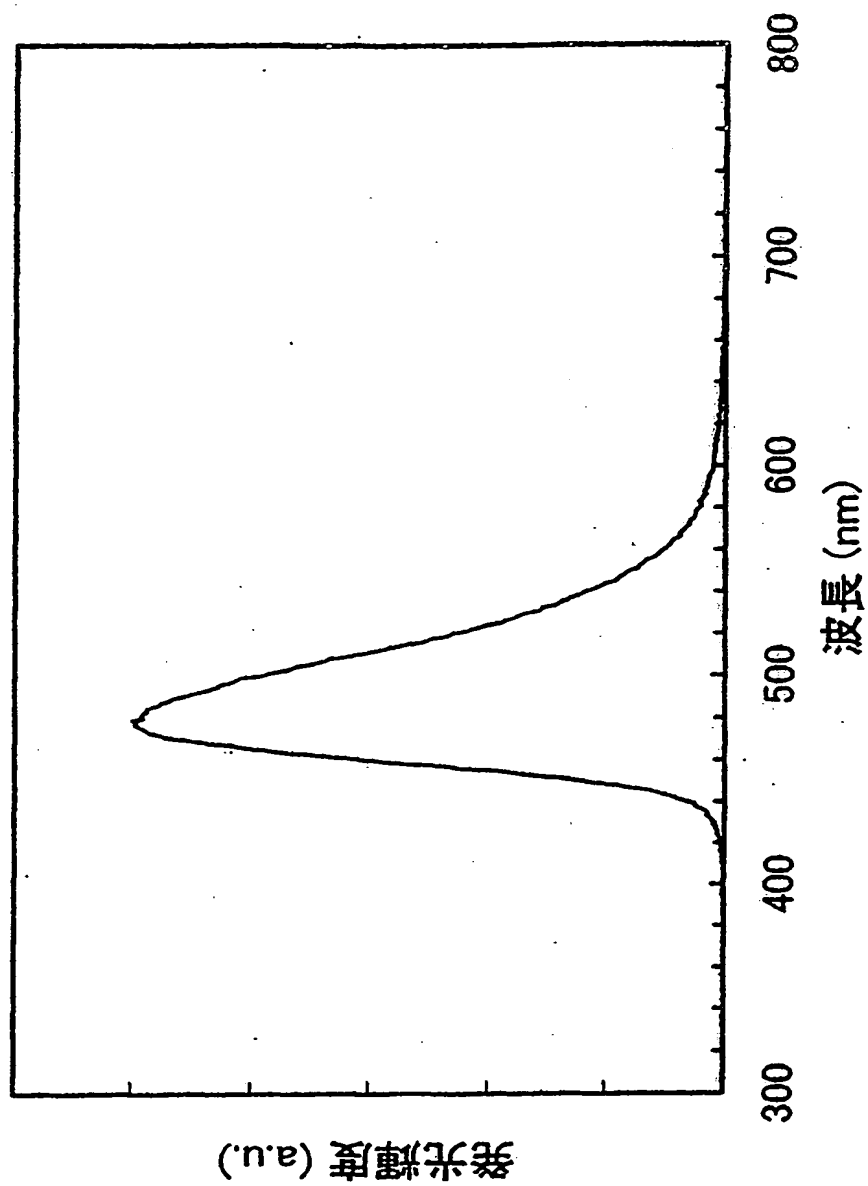
第9図

10/19



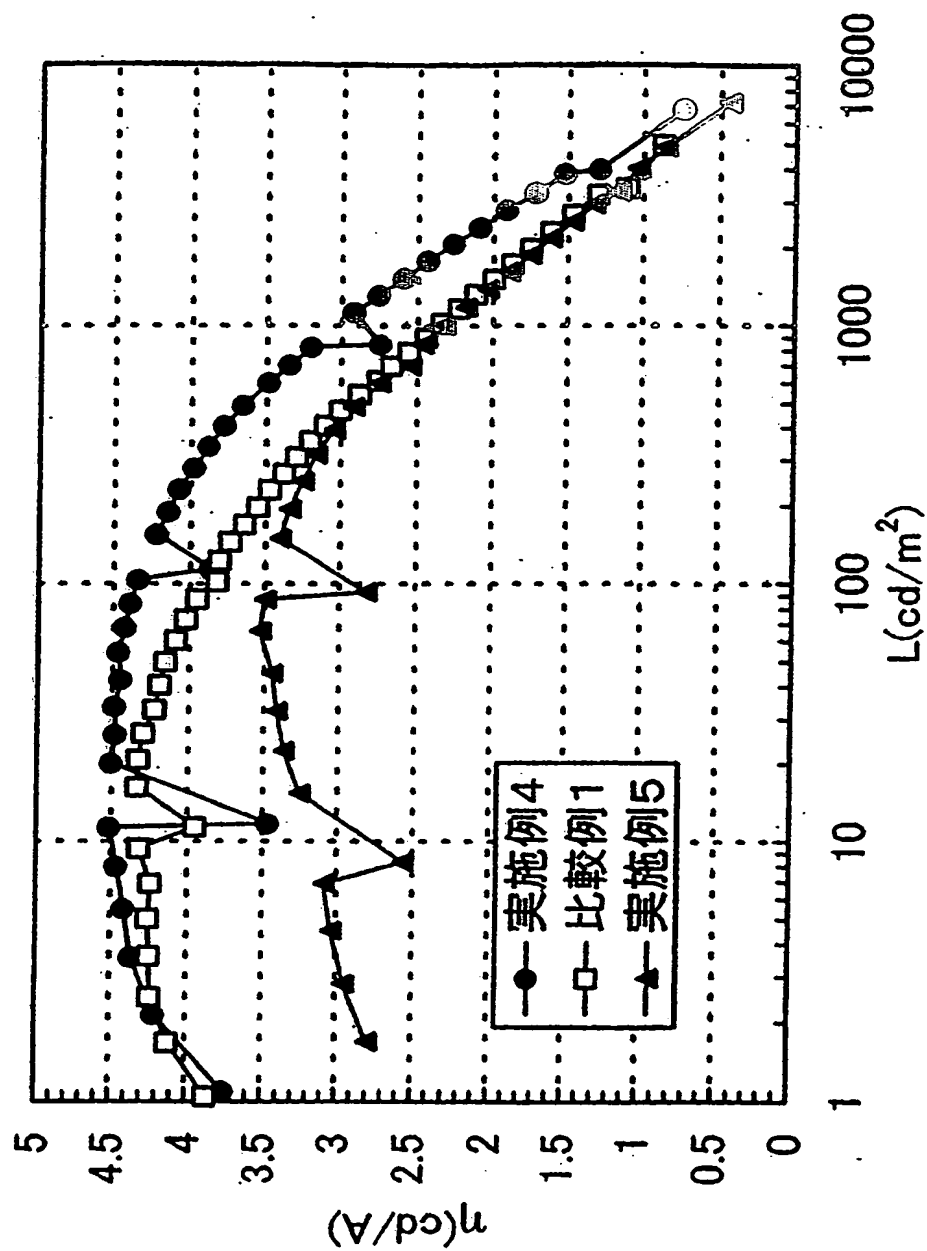
第 10 図

11/19



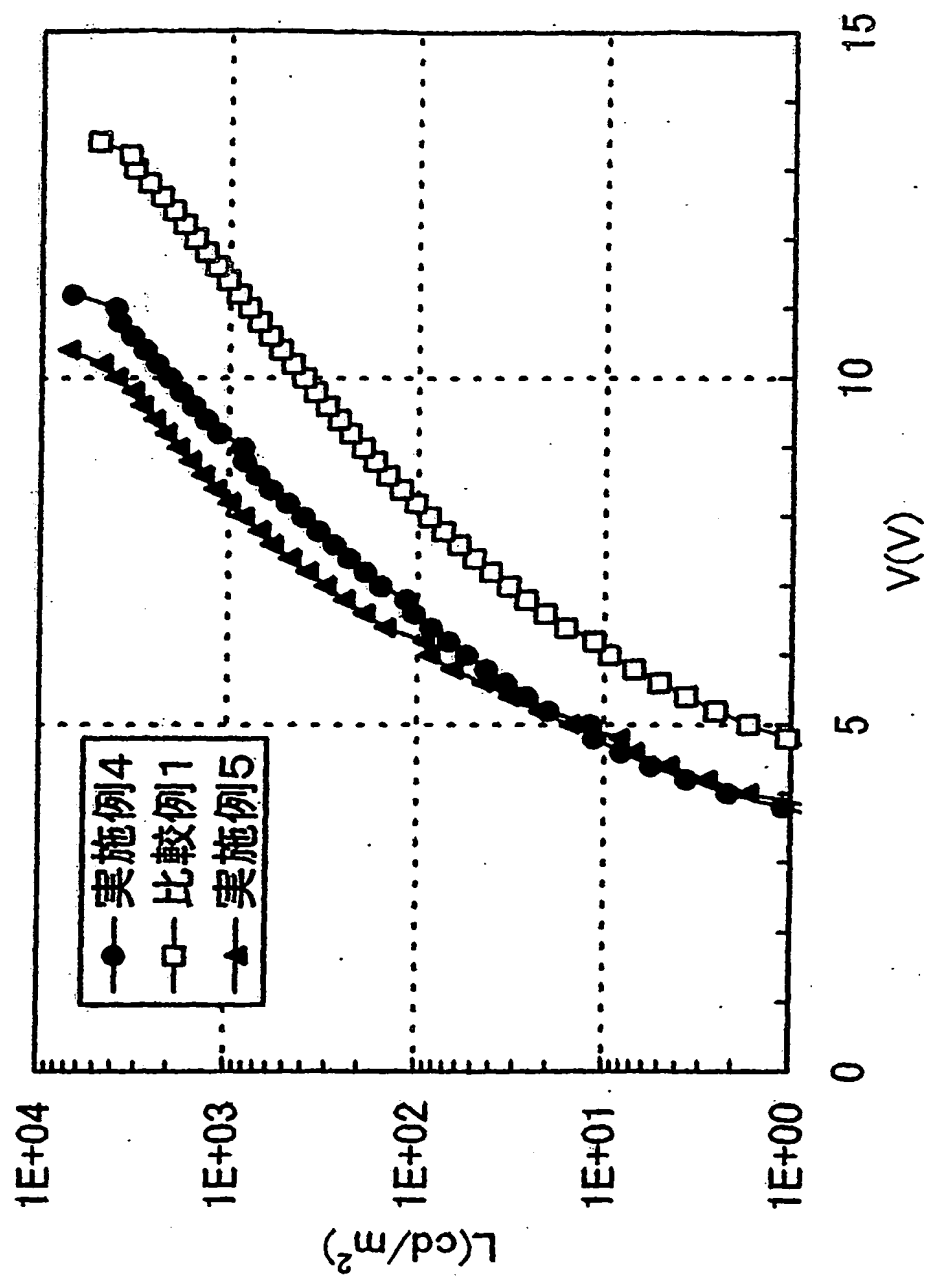
第 1 1 図

12/19



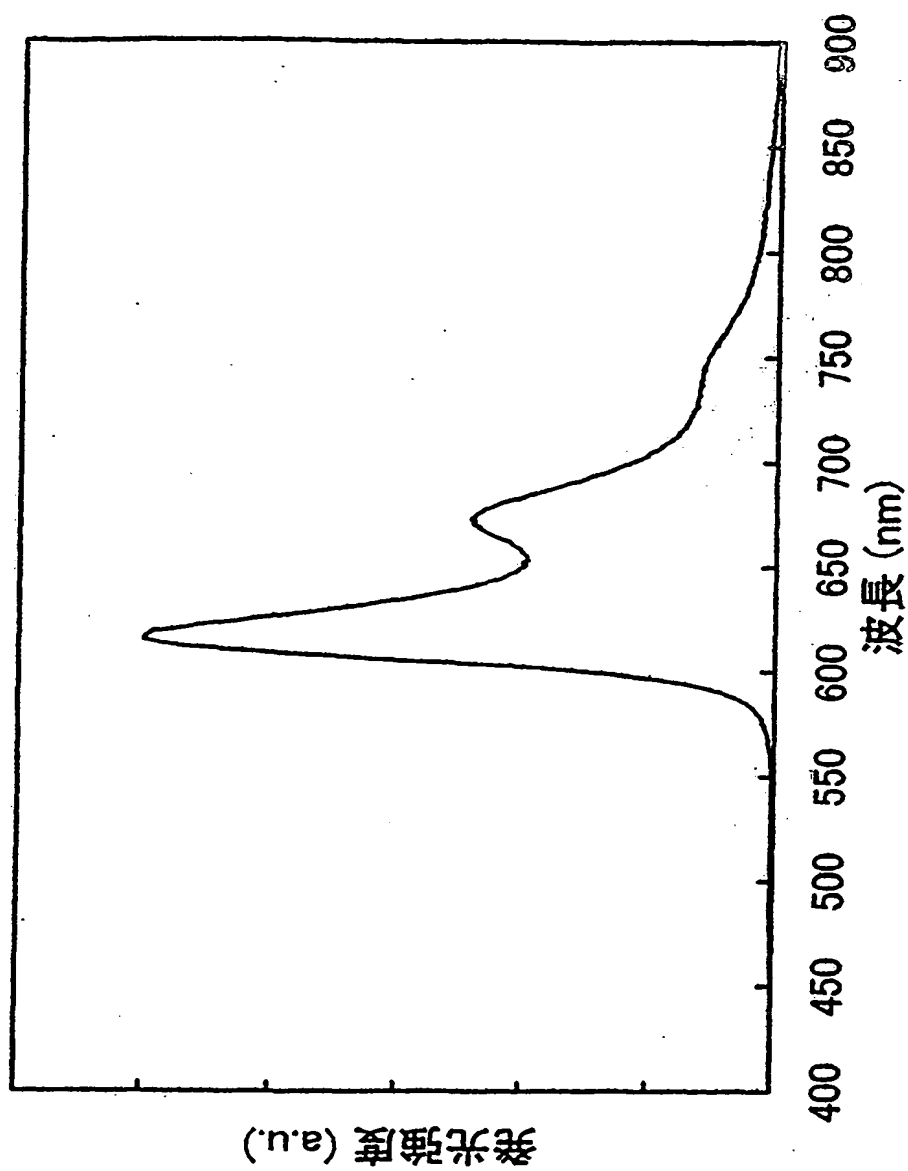
第12図

13/19



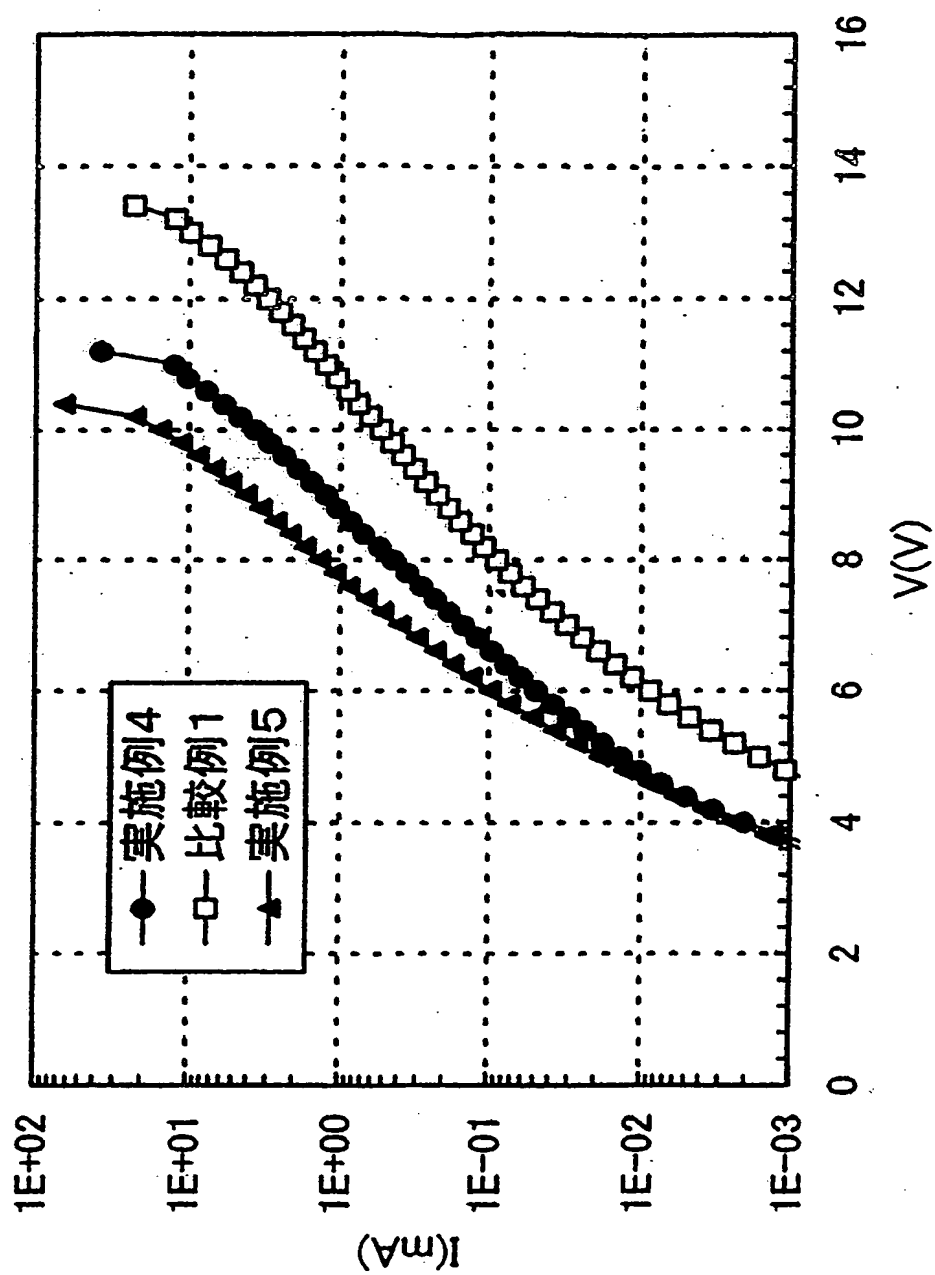
第 1 3 図

14/19



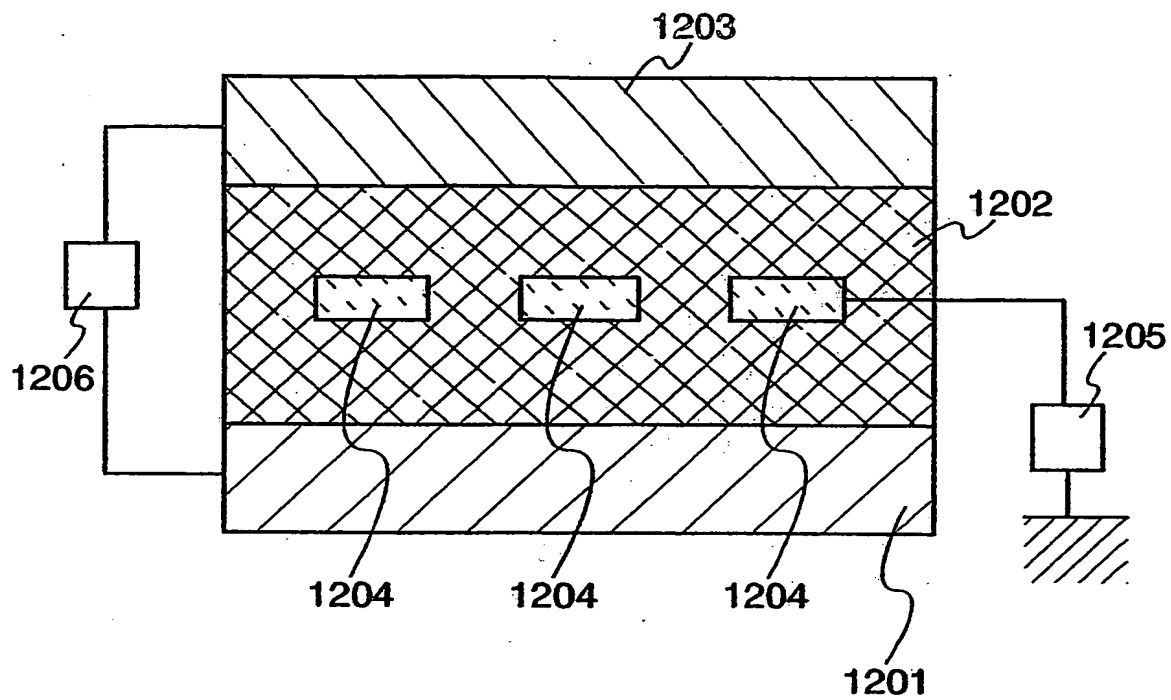
第 1 4 図

15/19



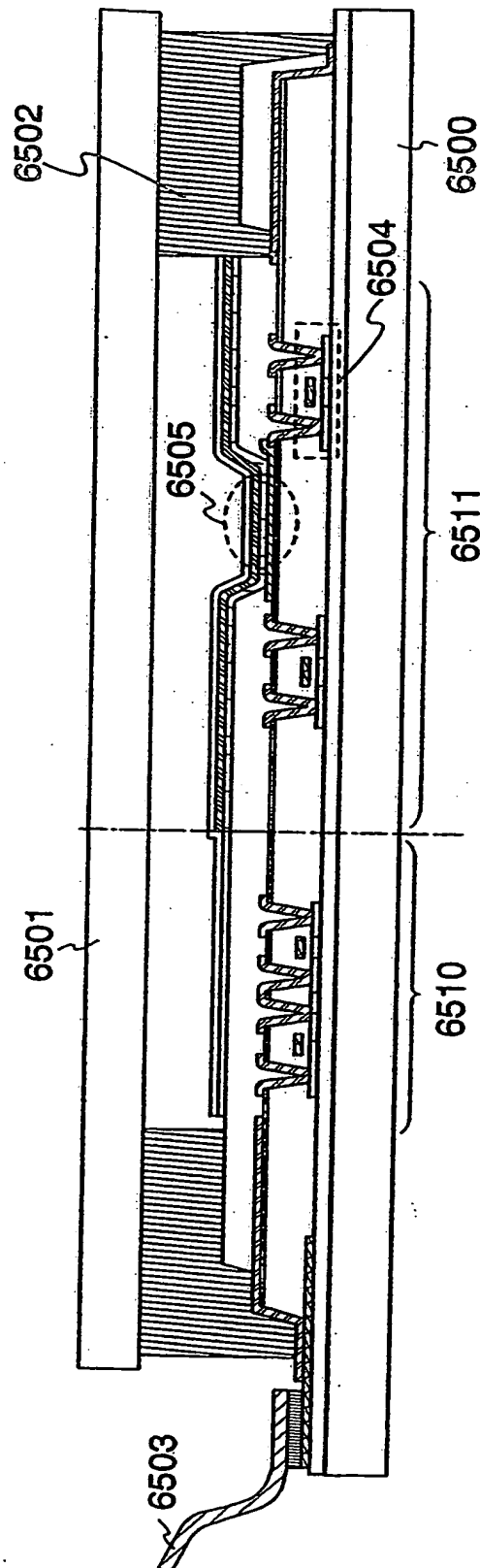
第 1 5 図

16/19



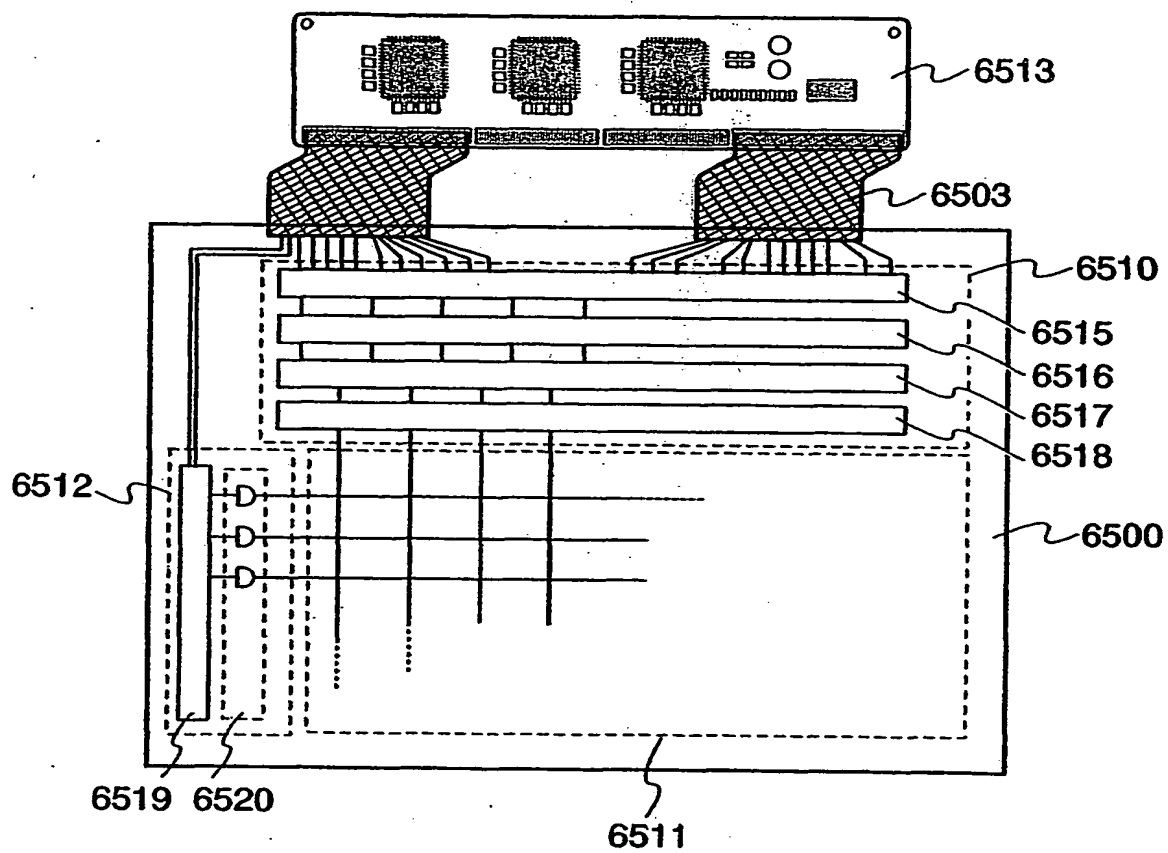
第16図

17/19



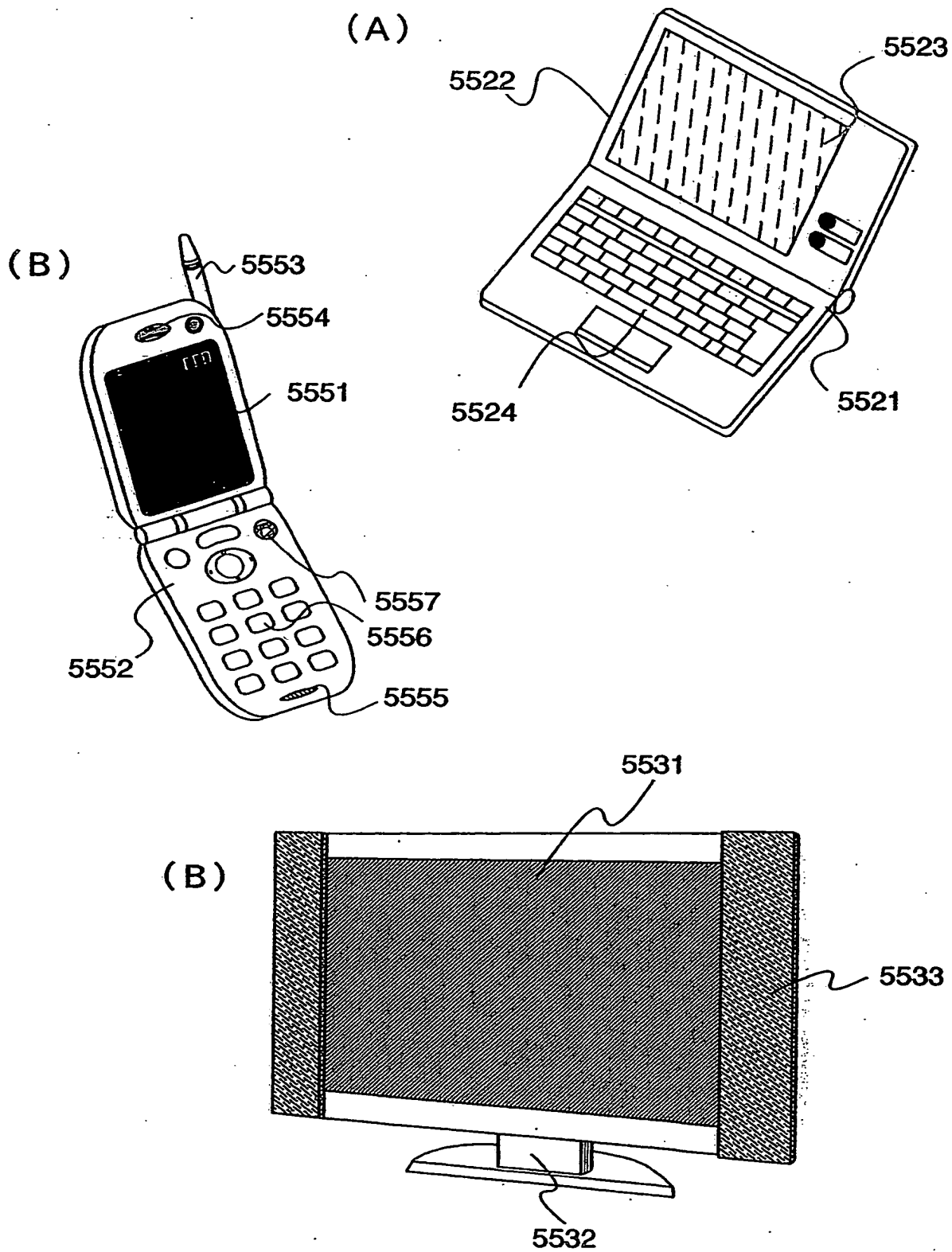
第 17 図

18/19



第 1 8 図

19/19



第 1 9 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D241/40, 403/10, 413/10, 417/10, C09K11/06, H01L29/786,
51/00, 29/80, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D241/40, 403/10, 413/10, 417/10, C09K11/06, H01L29/786,
51/00, 29/80, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	THOMAS, K.R. Justin et al., Quinoxalines Incorporating Triarylamines: Potential Electroluminescent Materials with Tunable Emission Characteristics, Chemistry of Materials, 2002, Vol.14, No.6, pages 2796 to 2802	1,9,13-17 10-12
X	JP 2000-309566 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims; Par. Nos. [0144] to [0147] (Family: none)	1,2,9,13-17
X	JP 64-57261 A (Alps Electric Co., Ltd.), 03 March, 1989 (03.03.89), Full text (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2004 (25.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/41512 A1 (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY), 07 June, 2001 (07.06.01), Full text & EP 1252803 A1 & JP 2003-515897 A	10-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D241/40, 403/10, 413/10, 417/10, C09K11/06,
H01L29/786, 51/00, 29/80, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D241/40, 403/10, 413/10, 417/10, C09K11/06,
H01L29/786, 51/00, 29/80, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	THOMAS, K. R. Justin et al., Quinoxalines Incorporating Triarylamines: Potential Electroluminescent Materials with Tunable Emission Characteristics, Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, No. 6, page2796-2802	1, 9, 13-17 10-12
X	JP 2000-309566 A (出光興産株式会社) 2000. 11. 07, 特許請求の範囲, 【0144】-【0147】 (ファミリーなし)	1, 2, 9, 13-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4C

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 64-57261 A (アルプス電気株式会社) 1989.03.03, 全文 (ファミリーなし)	1
Y	WO 01/41512 A1 (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY) 2001.06.07, 全文 & EP 1252803 A1 & JP 2003-515897 A	10-12